

SÉRIE A, N° 2727
N° D'ORDRE :
1860

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

ARMAND MARIE DE FICQUELMONT

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES CHLORURES DE PHOS-
PHONITRILE ET DE LEURS DÉRIVÉS.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 70 Mars 1939 devant la Commission d'examen

MM. PASCAL..... *Président.*

HACKSPILL }
CABANNES..... } *Examineurs.*

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

—
1939

SÉRIE A, N° 2727

N° D'ORDRE :

1860

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

ARMAND MARIE DE FICQUELMONT

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES CHLORURES DE PHOS-
PHONITRILE ET DE LEURS DÉRIVÉS.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 20 Mars 1939 devant la Commission d'examen

MM. PASCAL..... .. *Président.*

HACKSPILL..... ..
CABANNES..... .. } *Examineurs.*

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1939

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen honoraire..... M. MOLLIARD.

Doyen..... C. MAURAIN, *Professeur*, Physique du Globe.

Professeurs honoraires.	H. LEBESGUE.	DANGEARD.	ABRAHAM.
	Émile PICARD.	LESPIEAU.	Ch. FABRY.
	Léon BRILLOUIN.	MARCHIS.	Léon BERTRAND.
	GUILLET.	VESSIOT.	WINFREBERT.
	PÉCHARD.	PORTIER.	DUBOSQ.
	FREUNDLER.	MOLLIARD.	BOHN.
	AUGER.	LAPICQUE.	RABAUD.
	BLAISE.	G. BERTRAND	



PROFESSEURS

M. CAULLERY.....	T Zoologie (Évolution des êtres organisés).	H. BEGHIN.....	T Mécanique physique et expérimentale.
Émile BOREL.....	T Calcul des probabilités et Physique mathématique.	FOCH.....	Mécanique expérimentale des fluides.
Jean PERRIN.....	T Chimie physique.	PAUTHENIER.....	Physique (P. C. B.).
E. CARTAN.....	T Géométrie supérieure.	De BROGLIE.....	T Théories physiques.
A. COTTON.....	T Recherches physiques.	CHRÉTIEN.....	Optique appliquée.
J. DRACH.....	T Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	P. JOB.....	Chimie générale.
Charles PÉREZ....	T Zoologie.	LABROUSTE.....	Physique du Globe.
M. GUICHARD.....	T Analyse et mesures chimiques.	PRENANT.....	T Anatomie et Histologie comparées.
Paul MONTEL.....	T Théorie des fonctions et Théorie des transformations.	VILLEY.....	Mécanique physique et expérimentale.
L. BLARINGHEM..	T Botanique.	COMBES.....	T Physiologie végétale.
G. JULIA.....	T Mécanique analytique et Mécanique céleste.	GARNIER.....	T Mathématiques générales.
C. MAUGUIN.....	T Minéralogie.	PÈRES.....	Mécan. théor. des fluides.
A. MICHEL-LÉVY..	T Pétrographie.	HACKSPILL.....	Chimie (P. C. B.).
H. BÉNARD.....	T Mécanique expérimentale des fluides.	LAUGIER.....	T Physiologie générale.
A. DENJOY.....	T Application de l'analyse à la Géométrie.	TOUSSAINT.....	Technique Aéronautique.
L. LUTAUD.....	T Géographie physique et géologie dynamique.	M. CURIE.....	Physique (P. C. B.).
Eugène BLOCH....	T Physique.	G. RIBAUD.....	T Hautes températures.
G. BRUHAT.....	T Physique théorique et physique céleste.	CHAZY.....	T Mécanique rationnelle.
E. DARMOIS.....	T Enseignement de Physique.	GAULT.....	Chimie (P. C. B.).
A. DEBIERNE.....	T Physique Générale et Radioactivité.	CROZE.....	Recherches physiques.
A. DUFOUR.....	T Physique (P. C. B.).	DUPONT.....	T Théories chimiques.
L. DUNOYER.....	Optique appliquée.	LANQUINE.....	T Géologie structurale et géologie appliquée.
A. GUILLIERMOND.	T Botanique.	VALIRON.....	Mathématiques générales.
M. JAVILLIER.....	Chimie biologique.	BARRABÉ.....	Géologie structurale et géologie appliquée.
ROBERT-LÉVY....	T Physiologie comparée.	MILLOT.....	Biologie animale (P.C.B.).
F. PICARD.....	Zoologie (Évolution des êtres organisés).	F. PERRIN.....	Théories physiques.
Henri VILLAT.....	T Mécanique des fluides et applications.	VAVON.....	Chimie organique.
Ch. JACOB.....	T Géologie.	G. DARMOIS.....	Calcul des Probabilités et Physique-Mathématique.
P. PASCAL.....	T Chimie générale.	CHATTON.....	T Biologie maritime.
M. FRÉCHET.....	T Calcul différentiel et Calcul intégral.	AUBEL.....	Chimie biologique.
E. ESCLAGON.....	T Astronomie.	Jacques BOURCART.	Géographie physique et géologie dynamique.
M ^{me} RAMART-LUCAS	T Chimie organique.	M ^{me} JOLIOT-CURIE.	Physique générale et Radioactivité.
		PLANTÉFOL.....	Biologie végétale (P.C.B.).
		CABANNES.....	Enseignement de Physique.
		GRASSÉ.....	Biologie animale (P.C.B.).
		PRÉVOST.....	Chimie (P.C.B.).
		BOULIGAND.....	Mathématiques.

Secrétaire..... A. PACAUD.

Secrétaire honoraire..... D. TOMBECK

A MONSIEUR HENRI MOUREU
Sous-directeur au Collège de France.

En témoignage de reconnaissance et d'affection.

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES CHLORURES DE PHOSPHONITRILE ET DE LEURS DÉRIVÉS

Par ARMAND MARIE DE FICQUELMONT

INTRODUCTION (*)

Les chlorures de phosphonitrile PNCl_2 ont été découverts en 1834 par Liébig (1). Etudiant l'action de l'ammoniac sur le pentachlorure de phosphore, Liébig observa la formation d'un composé dont les propriétés lui parurent tout à fait remarquables. Il décrivit ce corps comme étant un chloronitrure $\text{P}^3\text{N}^2\text{Cl}^5$, mais cette formule ne tarda pas à être critiquée, et pour des raisons théoriques Gehhardt (2), puis Laurent (3) lui préférèrent la formule PNCl_2 dont l'exactitude fut définitivement reconnue en 1864 à la suite des recherches de Gladstone et Holmès (4).

Ces deux auteurs avaient indiqué alors que le composé étudié par eux avait la densité de vapeur d'un trimère. Mais c'est à Stokes (5) que revient le mérite d'avoir établi qu'il existe, en réalité, toute une série de composés répondant à la formule générale $(\text{PNCl}_2)^x$ et ne différant les uns des autres que par la valeur de l'exposant x , c'est-à-dire par leur degré de polymérisation. En dehors du dérivé trimère déjà connu $\text{P}^3\text{N}^3\text{Cl}^6$, Stokes réussit en effet à isoler d'autres termes correspondant à des valeurs de $x = 4, 5, 6$ et 7 . De

(*) Pour toutes les références bibliographiques voir l'index, p. 116.

plus il montra que ces différents termes, parfaitement stables à la température ordinaire, possèdent la propriété de se polymériser sous l'action de la chaleur pour donner naissance à une substance qui ressemble étrangement au caoutchouc, d'où le nom de « caoutchouc minéral » sous lequel on a pris l'habitude de la désigner.

Les termes inférieurs de la série sont des corps très bien cristallisés, à points de fusion peu élevés et très solubles dans tous les solvants organiques, ce qui permet de déterminer facilement leur masse moléculaire. Le caoutchouc minéral au contraire est complètement insoluble et infusible, et il renferme des édifices moléculaires $(\text{PNCl}_2)_x$ dont le degré de polymérisation, qui est certainement très élevé, serait d'après des recherches röntgénographiques récentes(6), de l'ordre de 20.000.

Il y a quelques années, M. Henri Moureu, qui étudiait à cette époque le mécanisme de l'action de l'ammoniac liquide sur le pentachlorure de phosphore, attira mon attention sur l'intérêt que présentait le problème de la structure des chlorures de phosphonitrile et, sur son conseil, je me proposai d'entreprendre, dans ce sens, de nouvelles recherches relativement à ces chlorures.

On savait déjà depuis longtemps que les chlorures de phosphonitrile donnaient très facilement des dérivés de substitution avec un grand nombre de corps parmi lesquels l'eau, l'ammoniac et les amines organiques primaires et secondaires. Mais la question de savoir si les nouveaux composés conservaient, ou non, le même degré de polymérisation que les chlorures dont ils dérivait, n'avait jamais été résolue d'une façon définitive. Aussi ai-je estimé qu'il était tout d'abord indispensable de rechercher si le remplacement des atomes de chlore par d'autres groupements ne s'accompagnerait pas, ainsi que certains résultats semblaient le

laisser supposer, de phénomènes de dépolymérisation correspondant en fait à une destruction complète des édifices moléculaires primitifs.

J'ai alors entrepris dans ce but toute une série de recherches sur les dérivés aminés et hydroxylés des chlorures de phosphonitrile. Mais, bien que je me sois borné à n'étudier que les dérivés de substitution des chlorures trimère et tétramère qui sont les deux termes de la série les plus simples à obtenir en quantité importante et dans un grand état de pureté, j'ai néanmoins été conduit à donner à cette partie de mon travail un développement beaucoup plus important que je ne me le proposais au début, m'étant rendu compte que l'étude des différentes substances que l'on peut ainsi obtenir présentait également un grand intérêt pour préciser le mode d'enchaînement des atomes à l'intérieur des molécules de chlorures de phosphonitrile.

Les principaux résultats expérimentaux acquis au cours de ces recherches préliminaires seront exposés dans la *première partie* de ce mémoire où ils seront présentés dans l'ordre suivant :

Chapitre premier. — Etude des « acides métaphosphimiques » $(\text{PNO}^2\text{H}^2)^x$ résultant de l'hydrolyse des chlorures de phosphonitrile trimère et tétramère.

Chapitre II. — Etude des dérivés aminés du chlorure de phosphonitrile trimère.

Chapitre III. — Etude de l'acide « diimidotriphosphorique » $\text{P}^3\text{N}^2\text{O}^3\text{H}^7$ obtenu par hydrolyse de la chloramine trimère $\text{P}^3\text{N}^3\text{Cl}^4(\text{NH}^2)^2$.

Chapitre IV. — Etude des dérivés aminés du chlorure de phosphonitrile tétramère.

Le problème lui-même de la constitution des chlorures de phosphonitrile sera abordé dans la *seconde partie* de ce mémoire.

A première vue, on pourrait penser que le mieux, pour

fixer de façon sûre la structure de ces chlorures, serait d'utiliser des méthodes physico-chimiques modernes d'analyse telles que celles qui consistent dans l'étude des spectres Raman ou des spectres de rayons X. Mais l'expérience montre que l'emploi de ces méthodes présente dans ce cas de grandes difficultés, ainsi qu'il arrive d'ailleurs assez souvent, et ceci m'a poussé à orienter mes recherches dans une autre direction.

Je me suis tout d'abord attaché à tirer de l'ensemble des résultats expérimentaux dont l'exposé fait l'objet de la première partie de ce mémoire, toutes les conséquences qu'il m'a paru possible d'en déduire au point de vue de la constitution des chlorures de phosphonitrile, et j'ai pu parvenir ainsi à préciser la manière dont les différents atomes doivent se trouver liés les uns aux autres à l'intérieur de ces molécules.

Puis, ce premier point éclairci, je me suis demandé s'il n'y aurait pas moyen de déterminer la structure stéréochimique particulière de chacun des termes de la série en utilisant les données que nous possédons actuellement sur la configuration et l'encombrement des atomes dans l'espace.

En développant cette idée, j'ai effectivement réussi à mettre au point une méthode très générale qui permet de calculer quelle doit être la distribution approximative des atomes pour un type d'ion ou de molécule donné.

Appliquée aux chlorures de phosphonitrile, cette méthode m'a conduit à des résultats intéressants. Dans ce mémoire j'étudierai plus particulièrement à titre d'exemple le cas du chlorure trimère et l'on verra que la structure que j'ai été amené à attribuer à ce composé trouve sa justification *a posteriori* dans le fait qu'elle permet de prévoir pour l'édifice cristallin, un groupe de recouvrement et des dimensions réticulaires qui correspondent aux données que l'on a pu déduire directement de l'analyse aux rayons X.

Pour la seconde partie de ce travail, les divisions seront les suivantes :

Chapitre premier. — Considérations générales sur la constitution des chlorures de phosphonitrile.

Chapitre II. — Etude de la structure des différents termes de la série : Principe de la méthode et application au cas du chlorure de phosphonitrile trimère.

Ces recherches ont été poursuivies au Collège de France sous la direction de M. Henri Moureu. Elles sont en quelque sorte la continuation et le développement d'un travail que nous avions primitivement entrepris en collaboration et qu'il a bien voulu me permettre de poursuivre seul. C'est à ses côtés que je me suis initié aux méthodes de la recherche scientifique et je ne saurais trop le remercier pour l'affectueuse sympathie avec laquelle, toujours prêt à me conseiller dans mes expériences et à en discuter les résultats avec la plus grande cordialité, il n'a cessé d'encourager mes efforts. Je lui suis profondément reconnaissant du concours moral qu'il m'a apporté et je le prie de trouver ici un témoignage de mon vif attachement.

Quand j'ai entrepris ce travail, le Laboratoire de Chimie minérale dans lequel il a été effectué était dirigé par Camille Matignon à la mémoire duquel je tiens à adresser un respectueux hommage. Après la transformation de la Chaire en Chaire de Chimie nucléaire, M. le professeur Joliot a bien voulu m'autoriser à rester au Laboratoire pour y poursuivre mes recherches : je le prie de bien vouloir agréer l'expression de ma profonde reconnaissance.

Je remercie également l'Assemblée des professeurs du Collège de France qui nous a fourni les moyens de conserver notre activité pendant la vacance de la Chaire.

Je tiens aussi à rendre hommage à l'esprit d'étroite collaboration et de solidarité que j'ai toujours trouvé chez mes camarades du Laboratoire.

Je prie les Membres du Comité des Industries chimiques de France de bien vouloir trouver ici l'expression de ma

profonde gratitude pour l'aide matérielle qu'ils m'ont apportée et sans laquelle il ne m'aurait pas été possible d'entreprendre mes recherches. Je tiens également à remercier les Membres du Comité de la Caisse nationale de la Recherche Scientifique pour les subventions qu'ils m'ont accordées et qui m'ont permis de me consacrer définitivement à mes travaux scientifiques.

PREMIÈRE PARTIE

CHAPITRE PREMIER

ÉTUDE DES ACIDES MÉTAPHOSPHIMIQUES

I. — Généralités.

Les acides métaphosphimiques $\text{PN}(\text{OH})^2$ dérivent normalement des chlorures de phosphonitrile PNCI^2 par saponification suivant la réaction :



Ces composés ont été étudiés primitivement par Stokes (7) qui a décrit en 1896 sous les noms d'acide trimétaphosphimique et d'acide tétramétaphosphimique deux composés de propriétés très différentes obtenus respectivement à partir des chlorures trimère et tétramère. Deux autres acides métaphosphimiques qui ne se différencieraient au contraire l'un de l'autre, ni par leur aspect, ni par leurs propriétés chimiques, si bien que l'on ne saurait dire s'ils sont identiques ou non, ont été signalés depuis, en 1924, par R. Schenck et Römer (8) comme résultant de l'hydrolyse des mêmes chlorures ; mais les seuls acides dont j'ai pu reconnaître l'existence sont ceux qui avaient été précédemment indiqués par Stokes.

D'après cet auteur, la grandeur moléculaire d'un acide métaphosphimique serait la même que celle du chlorure dont il dérive. Une telle hypothèse, qui peut paraître assez légitime au premier abord, est cependant contestable et

pour montrer à quel point elle peut n'être pas fondée, je rappellerai simplement ici le cas du chlorure de sulfonitrile $(\text{SNCl})^3$. La formation de ce composé résultant de l'action directe du chlore sur le nitrure de soufre $(\text{SN})^4$, on avait primitivement supposé qu'il devait avoir également une structure tétramère, alors qu'il présente en réalité une structure trimère ainsi que Meuwesen (9) l'a montré récemment. Pour avoir le droit d'attribuer un degré de polymérisation déterminé aux acides métaphosphimiques, il était donc indispensable que ce degré de polymérisation se trouvât avant tout justifié par l'étude de leurs propriétés physiques ou chimiques. Or, le seul argument que l'on pouvait tirer des travaux de Stokes en faveur d'une structure trimère de l'acide trimétaphosphimique, était l'existence, parmi les produits d'hydrolyse de cet acide, d'un acide diimidotriphosphorique $\text{P}^3\text{N}^2\text{O}^8\text{H}^7$, et, jusqu'à plus ample informé, cet argument ne pouvait être considéré comme vraiment décisif, étant donné que l'existence de l'acide diimidotriphosphorique n'avait été signalée depuis, par aucun autre auteur. Quant à l'acide tétramétaphosphimique, tout ce qu'il était possible de conclure d'après les résultats obtenus par Stokes dans l'étude de ses sels, était qu'il devait vraisemblablement avoir une structure au moins dimère.

Je me suis alors proposé, dans le but d'arriver à fixer d'une manière plus certaine le degré de polymérisation exact des acides métaphosphimiques :

1° de reprendre l'étude de leurs sels alcalins,

2° de déterminer la nature des ions acides existant dans leurs solutions aqueuses diluées, en suivant la variation de conductibilité électrique de chaque solution pendant la neutralisation de l'acide. Comme la suite de ces recherches le montrera, les deux acides considérés ont bien des structures respectivement trimère et tétramère; les noms d'acide trimétaphosphimique et tétramétaphosphimique sont donc parfaitement justifiés, et c'est ainsi que je les désignerai dès le début de cet exposé.

Préparation des chlorures de phosphonitrile. — La technique que j'ai suivie pour préparer les quantités de chlorures de phosphonitrile qui m'étaient nécessaires est celle qui a été mise au point, il y a quelques années, par Schenck et Römer. Elle consiste à chauffer des mélanges équimoléculaires de substances, comme le réclame l'équation :



dans du tétrachloréthane porté à l'ébullition. On obtient ainsi un mélange de chlorures de phosphonitrile qui possède à peu près la composition suivante : trimère 50 o/o, tétramère 25 o/o, polymères supérieurs 25 o/o. La séparation du trimère et du tétramère s'effectue sans difficulté par distillation fractionnée, et pour purifier ces corps, il n'y a plus ensuite qu'à les faire cristalliser dans le benzène ou dans l'un quelconque de ses homologues.

Méthodes analytiques utilisées. — L'analyse des chlorures de phosphonitrile et de leurs dérivés ne présente aucune difficulté. Il suffit, en effet, de chauffer ces substances pendant quelques minutes à l'ébullition dans l'acide sulfurique concentré pour les décomposer complètement en acide orthophosphorique et ammoniaque que l'on dose séparément par les méthodes habituelles. Pour faire passer le chlore en solution à l'état d'acide chlorhydrique, il n'y a généralement qu'à chauffer la substance dans de la soude alcoolique, sauf dans quelques cas où il est nécessaire d'effectuer une fusion alcaline. Les résultats obtenus pour le chlorure de phosphonitrile trimère qui est un corps parfaitement bien défini, fondant à 114°, permettent d'avoir toute confiance dans ces méthodes analytiques.

	Calculé pour PNCl ₂	Trouvé			
		I	II	III	IV
Phosphore. . .	26,78	26,59	26,89		
Chlore. . .	61,15	61,38	61,22	61,15	61,22
Azote. . .	12,08	12,20	12,21		
	100,00	100,17	100,32		

II. — Etude des métaphosphimates alcalins.

Je pensais pouvoir justifier les degrés de polymérisation attribués aux acides métaphosphimiques en préparant, pour chacun d'eux, les différents sels alcalins correspondant à la substitution progressive des atomes d'hydrogène. Mais, bien que j'aie réussi à obtenir un certain nombre de sels nouveaux dont je ne crois pas la description inutile, les résultats auxquels je suis parvenu ne m'ont pas permis de tirer de cette étude la conclusion que j'espérais.

A. — ETUDE DES TRIMÉTAPHOSPHIMATES

La substance de départ est le trimétaphosphimate trisodique $P^3N^3O^6H^3Na^3$, $4H^2O$ que l'on obtient très facilement en décomposant le chlorure de phosphonitrile trimère par une solution aqueuse d'acétate de sodium.

D'après les diverses expériences que j'ai faites, il ne semble pas qu'il soit possible de préparer d'autres sels alcalins que les sels du type $P^3N^3O^6H^3M'^3$ (M' représentant un radical métallique monovalent). En milieu basique, l'acide trimétaphosphimique se transforme en un autre acide plus hydraté que lui et auquel correspond la combinaison perargentique $P^3N^3O^6Ag^6$, xH^2O étudiée par Stokes (7). En milieu acide, l'hydrolyse est trop rapide pour que l'on puisse concentrer la solution, et par addition d'alcool on obtient, ou bien un précipité du sel neutre trisubstitué, ou bien une émulsion de l'acide lui-même qui se présente sous forme d'une huile incristallisable. Enfin, sous une pression de huit atmosphères, il n'y a pas fixation d'ammoniac sur les trimétaphosphimates neutres de sodium ou d'ammonium.

Ces résultats ne peuvent évidemment fournir aucune indication sur le degré de polymérisation de l'acide trimétaphosphimique.

B. — ÉTUDE DES TÉTRAMÉTAPHOSPHIMATES

1° *Acide tétramétaphosphimique hydraté*. — Ce composé, qui est pratiquement insoluble dans l'eau, s'obtient en traitant par l'eau une solution de chlorure de phosphonitrile tétramère. C'est un corps bien défini, qui correspond très exactement à la formule $P^4N^4O^8H^8, 2H^2O$: le dosage d'azote qui est très précis donne en effet les valeurs 15,90 et 15,95 o/o — calculé : 15,91 o/o. L'acide tétramétaphosphimique hydraté n'est pas hygroscopique; quand on l'abandonne à l'air son poids n'augmente pas de plus de 0,3 o/o. A la température ordinaire, il ne se laisse déshydrater que très difficilement : si on le maintient sous une pression de 2 à 3 mm. de mercure en présence d'anhydride phosphorique, la perte de poids au bout de 2 mois n'est encore que de 0,8 o/o, ce qui correspond à 0 mol. 17 d'eau. Il cristallise dans le système quadratique. La forme élémentaire est un octaèdre qui est souvent tronqué suivant des faces p , perpendiculairement à l'axe quadratique; les cristaux ont une tendance prononcée à s'allonger pour donner de longues aiguilles, les faces p étant alors très développées (microphotographie 1, planche I). J'ai trouvé pour la masse spécifique des cristaux à 17° les valeurs 2,06₄ et 2,06₃.

2° *Acide tétramétaphosphimique anhydre*. — Il était important de vérifier que les deux molécules d'eau supplémentaires de l'acide hydraté étaient bien des molécules d'eau de cristallisation et non pas de constitution. Pour étudier la déshydratation de l'acide hydraté, j'ai opéré de la manière suivante : des échantillons de cet acide ont été chauffés jusqu'à poids constant, à des températures progressivement croissantes, en présence d'anhydride phosphorique, et sous une pression de l'ordre de quelques centièmes de millimètre de mercure. L'examen de la courbe (fig. 1) qui représente cette perte de poids o/o en fonction de la température, montre qu'il existe, entre 100° et 150°, un palier qui corres-

pond à un dégagement de deux molécules d'eau (trouvé expérimentalement 1 mol. 90) par molécule d'acide hydraté. La déshydratation ne s'effectue que très lentement au-dessous de 120°, mais à 150° elle ne demande plus que quelques minutes.

Le produit résultant de la déshydratation, et dont la composition centésimale correspond à $P^4N^4O^8H^8$, est bien l'acide tétramétaphosphimique anhydre, car, traité par l'eau, il redonne en quelques minutes l'acide hydraté que l'on iden-

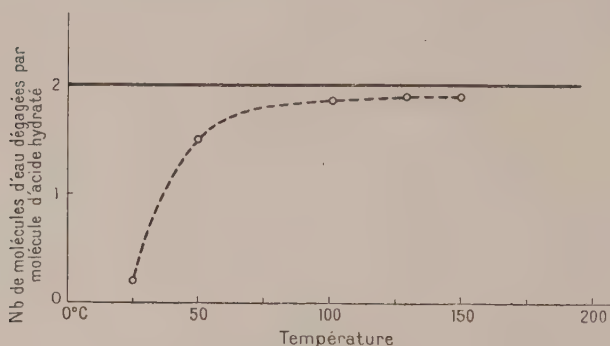


Fig. 1. — Déshydratation de l'acide tétramétaphosphimique hydraté $P^4N^4O^8H^8 \cdot 2H^2O$.

tifie facilement par son spectre de rayons X (spectre 1, planche II).

L'acide tétramétaphosphimique anhydre est un composé blanc, très soluble dans l'eau, cristallisé aux rayons X (spectre 2, planche II).

L'analyse aux rayons X des produits résultant d'une déshydratation incomplète m'a montré, par ailleurs, qu'il n'existe aucun autre hydrate intermédiaire entre l'acide anhydre et l'hydrate à $2H^2O$.

3° *Tétramétaphosphimates d'ammonium*. — Dans une solution concentrée d'ammoniaque, l'acide tétramétaphosphimique se transforme en tétramétaphosphimate tétraammo-

nique $P^4N^4O^8H^4(NH^4)^4$, $4H^2O$. Si l'on acidifie progressivement la solution aqueuse de ce sel par un acide minéral fort, on obtient un précipité du sel acide $P^4N^4O^8H^6(NH^4)^3$, qui se transforme à son tour, en milieu plus acide, en acide tétramétaphosphimique, et il résulte des expériences que j'ai effectuées qu'aucun autre sel d'ammonium de l'acide tétramétaphosphimique ne peut être préparé par voie humide.

J'ai étudié également le système acide tétramétaphosphimique-ammoniac en phase gazeuse. En opérant sous une pression de 7 à 8 atmosphères, il y a fixation rapide d'ammoniac aussi bien sur l'acide anhydre que sur son sel diammonique. Les quantités d'ammoniac fixé correspondent au bout de 24 heures respectivement à 4 mol. 36 et à 2 mol. 50, et elles n'augmentent plus ensuite avec le temps. Dans l'air, les produits saturés d'ammoniac commencent d'abord par en abandonner une petite partie, mais le dégagement gazeux cesse bientôt complètement, et à ce moment les quantités d'ammoniac fixé correspondent à 3 mol. 90 pour l'acide et à 1 mol. 95 pour son sel diammonique.

Le produit que l'on obtient a donc dans les deux cas une composition très voisine de $P^4N^4O^8H^4(NH^4)^4$, et d'après ses propriétés on peut le considérer comme étant le tétramétaphosphimate neutre anhydre d'ammonium. C'est un composé blanc, soluble dans l'eau, qui ne donne pas de spectre aux rayons X à l'inverse du sel acide qui est parfaitement cristallisé, ce qui prouve que l'ammoniac n'est pas simplement absorbé et qu'il y a bien réaction chimique de l'ammoniac sur le sel diammonique.

Chauffé sous vide, le tétramétaphosphimate neutre d'ammonium commence à perdre de l'ammoniac à partir de 50° . La tension de vapeur, à 140° , atteint rapidement 300 mm. de mercure, et elle continue ensuite à augmenter très lentement pendant des mois si l'on maintient alors la température constante. La dissociation du tétramétaphosphimate d'ammonium n'est donc pas assez rapide pour qu'il soit prati-

quement possible de mettre en évidence, par des mesures de tension d'équilibre, la formation successive des différents tétramétaphosphimates acides dont on peut prévoir l'existence.

4° *Tétramétaphosphimates de sodium.* — L'étude du système eau-soude-acide tétramétaphosphimique m'a permis d'isoler les sels disodiques $P^4N^4O^8H^6Na^2$ et $P^4N^4O^8H^6Na^2, 2H^2O$ et le sel tétrasodique $P^4N^4O^8H^4Na^4, 2H^2O$.

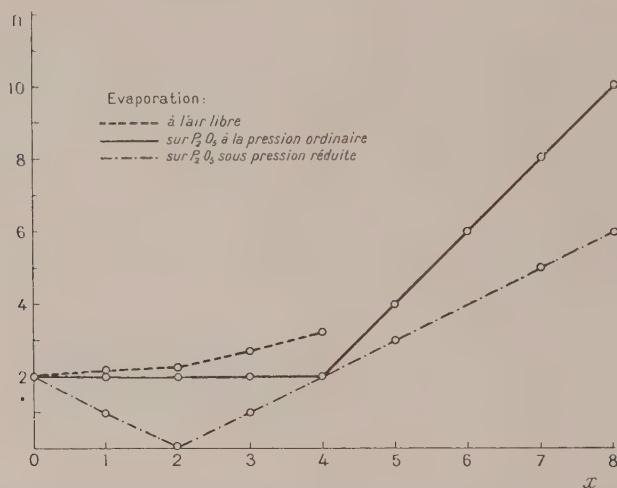


Fig. 2. — Etude des produits $P^4N^4O^8H^{8-x}Na^x$ obtenus par évaporation des solutions sodiques de l'acide tétramétaphosphimique. Détermination des valeurs de n en fonction de x .

Un poids connu d'acide était dissous dans un volume donné de soude titrée, de manière qu'à une molécule d'acide correspondent x molécules de soude, et la solution était lentement évaporée jusqu'à siccité. Le solide obtenu avait alors une composition globale $P^4N^4O^8H^{8-x}Na^x, nH^2O - nH^2O$ représentant la quantité d'eau de cristallisation contenue dans le produit — et il suffisait de peser ce produit pour avoir avec une grande précision la valeur de n . J'ai fait cette déter-

mination de la valeur de n successivement dans les conditions suivantes :

a) Le produit étant abandonné dans l'atmosphère du laboratoire,

b) le produit étant desséché à la pression ordinaire dans un dessiccateur à anhydride phosphorique,

c) le produit étant desséché sous pression réduite de 2 à 3 mm. de mercure dans un dessiccateur à anhydride phosphorique.

L'examen des courbes (fig. 2) qui représentent la variation de n en fonction de x permet de conclure avec certitude à l'existence des trois sels indiqués plus haut.

Le tétramétaphosphimate acide de sodium anhydre $P^4N^4O^8H^6Na^2$ ne peut être manipulé qu'à l'abri de toute trace d'humidité, car il se réhydrate avec une très grande rapidité; sa transformation en sel hydraté est complète en moins d'une demi-heure.

Le tétramétaphosphimate acide de sodium hydraté $P^4N^4O^8H^6Na^2, 2H^2O$ se présente sous forme de prismes monocliniques très transparents (combinaison p, g_1, h_1); les cristaux ont tendance à s'allonger suivant l'axe binaire; ils présentent parfois des troncatures m (microphotographie 2, planche I). Le sel est presque insoluble dans l'eau, et il ne se déshydrate que très difficilement à la température ordinaire; la transformation en sel anhydre demande, en effet, 4 ou 5 jours sous pression réduite de 2 à 3 mm. de mercure et en présence d'anhydride phosphorique.

Le tétramétaphosphimate neutre de sodium $P^4N^4O^8H^4Na^4, 2H^2O$ ne perd pas ses deux dernières molécules d'eau de cristallisation même par chauffage à 100° . C'est un corps très hygroscopique qui absorbe rapidement un peu plus d'une molécule d'eau, dès qu'il se trouve en contact avec l'atmosphère du laboratoire, comme le montre la courbe (fig. 3) qui représente l'augmentation de poids du produit en fonction du temps. Il est assez difficile de dire si la variation de

poids est due simplement à un phénomène d'adsorption, ou s'il existe au contraire un autre hydrate $P^+N^+O^8H^+Na^4, 3H_2O$. Les cristaux que l'on obtient par évaporation de la solution sont très caractéristiques; ce sont de minces lames carrées ou rectangulaires dont les côtés sont presque toujours légèrement incurvés; malgré leur faible épaisseur, ces cristaux sont peu transparents. Etant donnée l'incertitude où l'on est de l'existence de l'hydrate à $3H_2O$, il n'est pas possible de préciser si ces cristaux appartiennent à cet hydrate ou bien à l'hydrate à $2H_2O$.

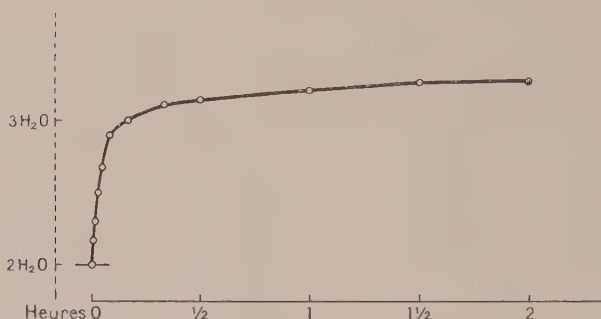


Fig. 3. — Hydratation à l'air libre
du sel tétrasodique hydraté $P^+N^+O^8H^+Na^4, 2H_2O$.

Les produits intermédiaires correspondant à l'addition de une ou de trois molécules de soude par molécule d'acide sont des mélanges du sel acide disodique hydraté avec l'hydrate de l'acide ou avec l'hydrate du sel neutre tétrasodique. L'examen des cristaux au microscope, aussi bien que l'analyse des spectres de rayons X, ne permettent jamais d'identifier d'autres constituants.

En faisant évaporer des solutions contenant plus de quatre molécules de soude par molécule d'acide, je n'ai pas obtenu de sel de sodium plus basique que le sel tétrasodique, mais des mélanges renfermant de la soude libre. A la pression

ordinaire, on a l'hydrate NaOH , H^2O , tandis que sous pression réduite on aboutit à l'hydroxyde NaOH lui-même.

Ces différents résultats nous permettent de tirer les conclusions suivantes :

1° La moitié seulement des atomes d'hydrogène de l'acide tétramétaphosphimique sont doués de propriétés acides et peuvent être remplacés par les métaux alcalins ou par le radical ammonium.

2° Les seuls sels qui puissent exister en équilibre avec leur solution aqueuse sont ceux qui appartiennent à l'une ou à l'autre des deux séries de sels acides du type $\text{P}^4\text{N}^4\text{O}^8\text{H}^6\text{M}'^2$ et de sels neutres du type $\text{P}^4\text{N}^4\text{O}^8\text{H}^4\text{M}'^4$.

Il ne ressort donc pas de cette étude que l'acide tétramétaphosphimique ait une structure tétramère, et l'on serait mieux fondé à regarder plutôt cet acide comme ayant une structure dimère si l'étude physico-chimique de sa neutralisation par la soude, dont je vais maintenant exposer les résultats, n'apportait par ailleurs la preuve qu'il ne peut certainement correspondre qu'à une structure tétramère.

III. — Etude physico-chimique de la neutralisation des solutions aqueuses des acides métaphosphimiques.

Cette étude, entreprise en vue de déterminer la nature des ions acides existant en solution aqueuse, a été effectuée en suivant la variation de la conductibilité électrique de chaque solution pendant la neutralisation de l'acide.

Mode opératoire. — Les mesures de conductibilité électrique ont été faites sur des solutions de 100 cm³ préparées avec de l'eau bidistillée de manière que la concentration moléculaire de l'acide soit aussi voisine que possible de 1/300 (1 molécule d'acide dans 300 litres d'eau). La solution dont on étudie la neutralisation est maintenue dans un thermostat

réglé à $20^{\circ} \pm 0.05$. On ajoute avec une microburette des quantités croissantes de soude de concentration environ deux fois normale et l'on détermine chaque fois la conductibilité électrique de la solution après une courte agitation pour homogénéiser le mélange. Avec les concentrations utilisées, la variation de volume de la solution correspondant à l'addition de 10 molécules de soude par molécule d'acide est inférieure à 2 o/o.

Le produit de départ, dans le cas de l'acide trimétaphosphimique, étant le sel neutre de sodium, j'ai étudié le début de la neutralisation de cet acide en ajoutant des quantités croissantes d'acide chlorhydrique de concentration $c = 1,714 N$ à la solution de son sel neutre et en déterminant chaque fois la conductibilité électrique, comme précédemment. La solution étant très diluée, tout se passe, au point de vue de la conductibilité électrique, comme si la solution renfermait en réalité un mélange de chlorure de sodium et d'acide trimétaphosphimique partiellement neutralisé par la quantité de soude qui se trouve encore en excès par rapport à la quantité d'acide chlorhydrique ajouté. Pour obtenir la conductibilité qu'aurait la même solution si elle ne renfermait pas de chlorure de sodium, il n'y a plus alors qu'à retrancher de la conductibilité trouvée, la conductibilité propre du chlorure de sodium, qui est proportionnelle à la quantité d'acide chlorhydrique ajouté.

1° *Etude de l'acide trimétaphosphimique.* — La courbe 1 de la figure 4 représente la variation trouvée pour la conductibilité électrique de la solution aqueuse diluée de l'acide trimétaphosphimique pendant sa neutralisation. On constate sur cette courbe que la conductibilité diminue d'abord proportionnellement à la quantité de soude ajoutée, jusqu'à ce que cette quantité corresponde exactement à une molécule de soude par molécule d'acide. A ce moment on observe un brusque changement dans la pente de la courbe, après quoi la conductibilité recommence à diminuer régulièrement pen-

dant l'addition de la deuxième molécule de soude. Une nouvelle inflexion marque le passage de la deuxième à la troisième molécule de soude, et la conductibilité reste sensiblement constante pendant toute l'addition de cette troisième molécule. A partir de ce moment, la conductibilité augmente proportionnellement aux nouvelles quantités de soude ajou-

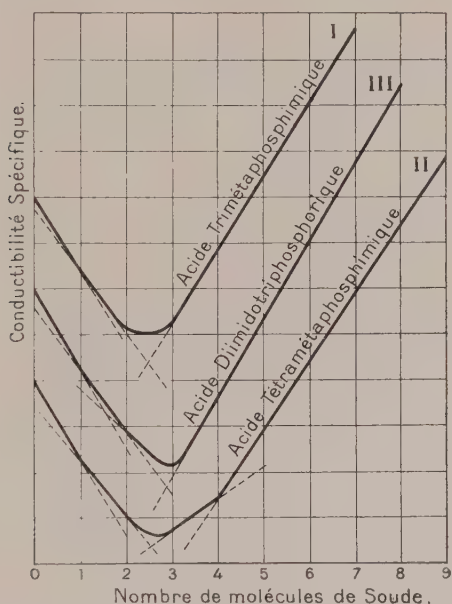


Fig. 4. — Variation de conductibilité électrique des solutions aqueuses diluées des acides métaphosphimiques et diimidotriphosphorique pendant leur neutralisation par la soude.

tées, et l'on n'observe plus aucun autre changement dans la pente de la courbe.

La diminution de conductibilité étant due à la neutralisation des ions H^+ de l'acide par les ions OH^- de la soude, on peut déduire des changements de direction observés et qui correspondent à l'addition de 1, puis de 2 et de 3 molécules

de soude pour 1 molécule d'acide, que 3 ions H^+ ont été successivement neutralisés. En solution neutre, l'acide trimétaphosphimique se trouve donc à l'état d'ions trivalents et en raison de son origine nous pouvons alors conclure à l'existence des ions $P^3N^3O^6H^3---$, l'ionisation s'effectuant progressivement pendant la neutralisation par l'intermédiaire des ions monovalents $P^3N^3O^6H^5-$ et des ions bivalents $P^3N^3O^6H^4--$.

L'augmentation de conductibilité de la solution que l'on constate ensuite, après l'addition des trois premières molécules de soude, indique que la plus grande partie, sinon la totalité des nouveaux ions OH^- apportés par la soude restent libres en solution, c'est-à-dire que les trois derniers atomes d'hydrogène de l'acide ne semblent pas susceptibles d'être ionisés.

2° *Etude de l'acide tétramétaphosphimique.* — L'acide tétramétaphosphimique est peu soluble dans l'eau, mais sa solubilité, qui est de l'ordre de 1 molécule dans 50 litres d'eau, est néanmoins suffisante, étant donné que nous opérons sur des solutions six fois plus diluées. La courbe 2 de la figure 4 représente la variation de conductibilité électrique de la solution aqueuse diluée de l'acide tétramétaphosphimique pendant sa neutralisation. La variation de conductibilité qui correspond à l'addition des trois premières molécules de soude est tout à fait analogue à celle que nous avons précédemment observée dans le cas de l'acide trimétaphosphimique. Mais la conductibilité n'augmente que beaucoup plus lentement pendant l'addition de la quatrième molécule de soude, et une nouvelle cassure de la courbe marque le passage de la quatrième à la cinquième molécule de soude. A partir de ce moment, la conductibilité augmente proportionnellement aux nouvelles quantités de soude ajoutées, de la même manière que dans le cas de l'acide trimétaphosphimique.

Les quatre changements de direction observés sur la courbe

et qui correspondent respectivement à l'addition de 1, 2, 3 et 4 molécules de soude par molécule d'acide, prouvent que 4 ions H^+ ont été successivement neutralisés, d'où il résulte que l'acide tétramétaphosphimique se trouve alors à l'état d'ions tétravalents, c'est-à-dire d'ions $P^4N^4O^8H^{4-}$. L'ionisation, ici encore, s'effectue progressivement, par l'intermédiaire des ions monovalents $P^4N^4O^8H^{7-}$, des ions bivalents $P^4N^4O^8H^{6-}$, et des ions trivalents $P^4N^4O^8H^{5-}$, et la neutralisation de la quatrième fonction acide, qui est beaucoup plus faible que les trois premières, doit en particulier s'accompagner certainement d'une ionisation à peu près complète des ions trivalents en ions tétravalents.

Il ressort tout d'abord de l'existence des ions trivalents $P^3N^3O^6H^{5-}$ et des ions tétravalents $P^4N^4O^8H^{4-}$ que les acides métaphosphimiques issus des chlorures de phosphonitrile trimère et tétramère ont bien certainement des structures respectivement trimère et tétramère ainsi que nous l'avions annoncé au début de ce chapitre. Mais nous pouvons encore tirer des résultats obtenus les conclusions suivantes.

La présence en solution aqueuse diluée des ions $P^3N^3O^6H^{5-}$, et $P^3N^3O^6H^{4-}$ ainsi que des ions $P^4N^4O^8H^{7-}$ et $P^4N^4O^8H^{5-}$ indique que les sels mono, di et trimétalliques correspondants peuvent certainement exister bien qu'il ne soit pas possible, comme nous l'avons vu, de les obtenir par voie humide. Par contre, le fait que la moitié seulement des atomes d'hydrogène soient ionisés en solution neutre aussi bien dans le cas de l'acide tétramétaphosphimique que dans celui de l'acide trimétaphosphimique, joint au fait qu'il n'est pas possible d'obtenir, aussi bien par voie humide que par voie sèche, de sels de sodium ou d'ammonium plus basiques que les sels neutres, paraît signifier que les autres atomes d'hydrogène n'ont aucune fonction acide dans la molécule et

qu'ils doivent par conséquent jouer un rôle tout à fait différent des premiers.

Bornant ici cette étude des acides métaphosphimiques, nous allons voir dans les chapitres suivants qu'il ne se produit pas plus de phénomènes de dépolymérisation par action de l'ammoniac sur les chlorures de phosphonitrile, qu'il ne s'en produit par action de l'eau.

CHAPITRE II

ÉTUDE DES DÉRIVÉS AMINÉS DU CHLORURE DE PHOSPHONITRILE TRIMÈRE

I. — Etude de la tétrachlorodiamine $P^3N^3Cl^4(NH^2)^2$.

Lorsque l'on fait réagir l'ammoniac sur le chlorure de phosphonitrile trimère, il se forme une substance bien cristallisée qui a d'abord été étudiée par Stokes (10), puis par Besson et Rosset (11).

D'après le premier, cette substance serait un dérivé trimère résultant simplement de la substitution de deux des atomes de chlore du chlorure comme l'indique l'équation :



tandis que pour les seconds ce serait un composé dimère $P^2N^2Cl^3NH^2$ provenant d'une réaction de dépolymérisation du chlorure suivant un schéma tel que :



En réalité, comme le montrera cette étude, la chloramine ainsi formée est bien la tétrachlorodiamine $P^3N^3Cl^4(NH^2)^2$, ce qui résulte d'ailleurs également d'un travail de Schäperkötter (12) dont j'ai eu connaissance depuis.

A. — PRÉPARATION DE LA TÉTRACHLORODIAMINE.

Deux méthodes ont été indiquées pour la préparation de la tétrachlorodiamine. Dans la première, on agite une solu-

tion de chlorure de phosphonitrile avec une solution aqueuse d'ammoniaque, tandis que dans la deuxième, on fait barboter l'ammoniac gazeux à travers la solution du chlorure.

J'ai utilisé indifféremment l'une et l'autre de ces deux méthodes en cherchant à préciser les conditions dans lesquelles il convient d'opérer pour avoir les meilleurs résultats.

J'ai constaté que dans les deux cas les solvants qui conviennent le mieux sont l'éther et le dioxane.

Dans le premier cas, la réaction, qui est fortement exothermique, est pratiquement terminée au bout d'une heure ou deux, quelle que soit la quantité de trimère traité, et l'on recueille, en solution dans l'éther, la tétrachlorodiamine qui n'est que très lentement attaquée dans ces conditions. Il y a intérêt à utiliser une solution d'ammoniaque aussi concentrée que possible ; avec une solution diluée à 10 o/o, le rendement ne dépasse pas en effet 70 o/o, alors qu'il peut atteindre 78 à 80 o/o avec de l'ammoniaque à 22° Bé. Le reste du chlorure traité est transformé au cours de la réaction en acides phosphorés que l'on retrouve dans la partie aqueuse avec le chlorure d'ammonium qui s'est formé.

Dans le cas où l'on opère avec de l'ammoniac gazeux, le rendement de la préparation dépend uniquement de la durée de passage du courant gazeux, car l'ammoniac réagit alors également sur la tétrachlorodiamine formée. Il est donc nécessaire de pouvoir suivre la marche de la réaction. Pour cela, le mieux est de prendre comme point de repère la température de fin de fusion du produit qui se trouve en dissolution dans l'éther. Au début de la réaction, cette température s'abaisse d'abord au-dessous de 110°, puis elle remonte ensuite lentement pour venir se fixer aux environs de 150°-160°. C'est à ce moment qu'il convient d'arrêter l'opération pour extraire la tétrachlorodiamine que l'on purifie par cristallisation fractionnée dans le benzène. Le tableau suivant donne quelques valeurs du rendement :

Masse de chlorure traité en g.	Masse de chloramine recueillie en g.	Rendement o/o
2,20	1,80	92
11,69	9,12	87,7
29,38	22,67	86,2

La transformation paraît être indépendante de la nature du solvant, et, au moins dans une certaine limite, de la température. Les essais que j'ai effectués en utilisant les solvants indiqués ci-dessous et en opérant à différentes températures :

Nature du solvant	Température
Ether	0° et 20°
Dioxane	20°
Benzène.	20° et 80°
Tétrachlorure de carbone	— 5°, 0°, 20° et 77°
Tétrachloréthane	144°
Orthodichlorobenzène	160°

m'ont en effet montré que la réaction restait toujours la même. La seule différence est que la tétrachlorodiamine formée précipite mélangée au chlorure d'ammonium, chaque fois que l'on utilise un solvant autre que l'éther ou le dioxane.

Pratiquement, la première méthode, action de l'ammoniaque dissous sur la solution du chlorure, qui donne un rendement moins bon, mais très sûr, me paraît préférable à la seconde qui est beaucoup plus longue et qui exige une surveillance constante.

La tétrachlorodiamine est parfaitement stable à la température ordinaire et j'en garde depuis plusieurs années en tubes scellés des échantillons qui ne présentent encore aucune altération. Il convient toutefois de remarquer qu'il n'est possible de conserver la tétrachlorodiamine qu'à la condition de la maintenir à l'abri de l'humidité. J'ai constaté en effet qu'elle s'altère très rapidement dès qu'elle se trouve au contact de vapeur d'eau, à tel point qu'il est pratiquement impossible de laisser évaporer une de ses solutions à l'air

libre. Le fait peut à première vue paraître assez paradoxal étant donné qu'il n'y a aucun inconvénient à préparer la tétrachlorodiamine en présence d'eau, et il semble bien que cette particularité soit à l'origine de l'erreur commise par Besson et Rosset. Le phénomène est cependant facile à expliquer. Nous verrons en effet p. 36, que, pour être rapide, l'hydrolyse de la tétrachlorodiamine nécessite une certaine concentration en ions H^+ , et il est probable que cette concentration doit être très vite atteinte en certains points de la surface des cristaux quand ceux-ci se trouvent dans l'air humide.

B. — COMPOSITION CHIMIQUE DE LA TÉTRACHLORODIAMINE.

J'ai obtenu pour la tétrachlorodiamine les valeurs analytiques suivantes que je rapproche à titre de comparaison de celles obtenues par Stokes et tout récemment par Schäperkötter ⁽¹⁾ :

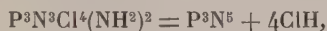
	Calculé pour		Trouvé		Trouvé par	
	$P^3N^3Cl^4(NH^2)^2$	$P^2N^2Cl^3NH^2$	I	II	Stokes	Schäperkötter
Phosphore .	30,14	29,22	30,2	30,1	29,51	29,87
Azote . . .	22,66	19,78	22,2	22,1	21,98	22,87
Chlore. . .	45,90	50,06	46,4	46,2	44,83	45,76
	98,70	99,06	98,8	98,4	96,32	97,50
Rapport :						
N : Cl.	1,25	1,00	1,21	1,21	1,24	1,26
Poids mol.	309	212,5	286-306-322-297			
			moyenne : 306			

Toutes ces valeurs expérimentales correspondent assez bien aux valeurs théoriques prévues pour la formule $P^3N^3Cl^4(NH^2)^2$, tandis qu'elles s'écartent sensiblement de celles qu'exigerait la formule $P^2N^2Cl^3NH^2$. Sur les pourcentages de chlore, par exemple, la différence est en effet de l'ordre de 10 o/o.

(¹) Besson et Rosset n'ont pas indiqué leurs résultats d'analyse.

La détermination de la masse moléculaire fournit également des nombres qui encadrent très bien la valeur théorique 309 correspondant à la tétrachlorodiamine; par contre ces nombres sont trop élevés de 50 o/o pour satisfaire à la formule $P^2N^2Cl^3NH^2$. Ces déterminations de masses moléculaires ont été effectuées par ébullioscopie dans l'éther qui est le seul solvant, le dioxane mis à part, présentant un pouvoir dissolvant suffisant pour que des mesures soient possibles. A titre d'indication, j'ai trouvé pour le chlorure de phosphonitrile trimère, en opérant dans les mêmes conditions, les valeurs 365-356, 350; moyenne: 357. Calculé: 348.

La décomposition thermique de la tétrachlorodiamine que j'étudierai plus loin en détail, et qui correspond au schéma:



apporte par ailleurs un argument d'ordre chimique en faveur de l'exactitude de la formule $P^3N^3Cl^4(NH^2)^2$. La mesure du volume de gaz chlorhydrique que l'on peut recueillir en chauffant très lentement le produit sous pression réduite fournit en effet une valeur minimum pour la proportion d'hydrogène qu'il contient, et j'ai constaté que ce volume est certainement supérieur à celui que l'on pourrait recueillir théoriquement en décomposant complètement une substance ayant pour formule $P^2N^2Cl^3NH^2$. C'est ainsi que par décomposition d'un échantillon qui renfermait encore en fin d'opération 10 o/o de la quantité initiale de chlore j'ai obtenu un dégagement gazeux correspondant à une proportion d'hydrogène de 1,20 o/o (calculé $P^2N^2Cl^3NH^2$, 0,95; $P^3N^3Cl^4(NH^2)^2$, 1,30).

Il en résulte donc que l'attribution de la formule $P^3N^3Cl^4(NH^2)^2$ à la chloramine étudiée se trouve parfaitement justifiée, tandis que l'on ne saurait invoquer aucun argument en faveur de la formule $P^2N^2Cl^3NH^2$.

C. — PROPRIÉTÉS PHYSIQUES DE LA TÉTRACHLORODIAMINE

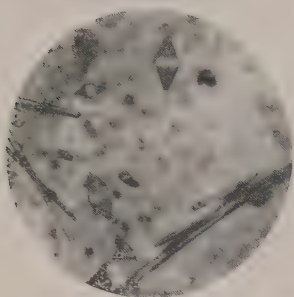
1° *Propriétés cristallines.* — La tétrachlorodiamine est un composé blanc. Son aspect cristallin, qui est très caractéristique, permet de l'identifier à première vue d'entre tous les autres dérivés des chlorures de phosphonitrile. Elle se présente sous forme de très longues fibres flexibles qui s'enchevêtrent facilement comme des fibres d'amiante (microphotographie 4, planche I), et qui peuvent atteindre plusieurs centimètres si l'on refroidit lentement une solution saturée du corps dans le benzène ou dans le tétrachlorure de carbone.

Tous mes essais pour obtenir des cristaux ayant des formes cristallographiques mieux définies ont échoué et il m'a été impossible de déterminer à quel système appartient la tétrachlorodiamine.

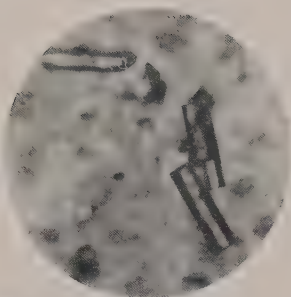
2° *Point de fusion de la tétrachlorodiamine. Etude du système binaire* $P^3N^3Cl^6 - P^3N^3Cl^4(NH^2)^2$. — Le point de fusion de la tétrachlorodiamine ne peut pas être déterminé par chauffage au bain d'acide sulfurique en raison de la décomposition rapide de la substance sous l'action progressive de la chaleur, mais on peut faire cette détermination avec assez de précision au bloc Maquenne, en projetant de minute en minute des particules de produit sur le bloc dont

LEGENDE DE LA PLANCHE I

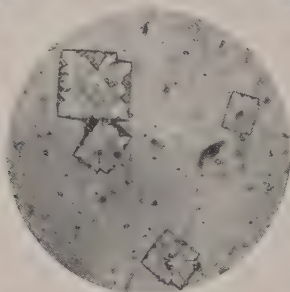
1. — Acide tétramétaphosphime hydraté $P^4N^4O^8H^8$, $2H^2O$, cristaux grossis 900 fois.
2. — Tétramétaphosphimate acide de sodium hydraté $P^4N^4O^8H^6Na^2$, $2H^2O$, cristaux grossis 900 fois.
3. — Tétramétaphosphimate neutre de sodium hydraté $P^4N^4O^8H^4Na^4$, 2 ou $3H^2O$, cristaux grossis 500 fois.
4. — Fibres de tétrachlorodiamine $P^3N^3Cl^4(NH^2)^2$, grossies 50 fois.
5. — Diimidotriphosphate neutre de sodium $P^3N^3O^8H^4Na^3$, cristaux grossis 300 fois.
6. — Tétrachlorotétramine $P^4N^4Cl^4(NH^2)^4$, cristaux grossis 180 fois.
7. — Mélange d'hexachlorodiamine $P^6N^6Cl^6(NH^2)^2$ et de tétrachlorotétramine $P^4N^4Cl^4(NH^2)^4$, cristaux grossis 50 fois.



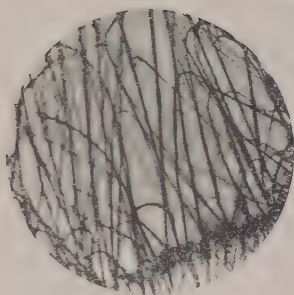
1



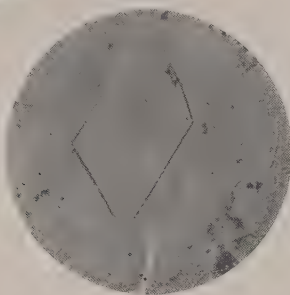
2



3



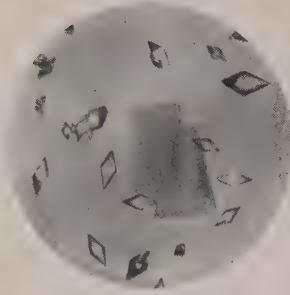
4



5



6



7

on élève lentement la température. On trouve ainsi que la tétrachlorodiamine fond entre 163° et 165°.

J'ai déterminé de la même manière les points de fusion des mélanges binaires correspondant au système $P^3N^3Cl^6 - P^3N^3Cl^4(NH^2)^2$. Le diagramme (fig. 19) qui traduit les résultats obtenus montre qu'il existe un mélange eutectique fondant à 111°5-112° et dont la composition est voisine de 95 molécules de $P^3N^3Cl^6$ pour 5 molécules de $P^3N^3Cl^4(NH^2)^2$. L'intérêt de cette étude apparaîtra par la suite quand je discuterai plus loin le problème de la formation intermédiaire de la monoamine $P^3N^3Cl^5NH^2$ au cours de la réaction de l'ammoniac sur le chlorure de phosphonitrile trimère.

3° *Solubilité de la tétrachlorodiamine.* — J'ai déterminé les solubilités de la tétrachlorodiamine et des chlorures de phosphonitrile trimère et tétramère dans différents solvants, à la température de $20^\circ \pm 0^\circ 05$. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau suivant où les solubilités sont exprimées en grammes de corps dissous pour 100 g. de solvant.

Corps dissous	Ether	Dioxane	Benzène	Toluène	Xylène	Essence de pétrole forménique P. éb. 80-90°	Tétrachlorure de carbone	Sulfure de carbone
$P^3N^3Cl^6$. . .	{ 46,35 46,40	29,6 29,5	55,0 55,0	47,3	38,8 38,9	28,0 27,8	38,88	52,00 52,11
$P^4N^4Cl^8$. . .	{ 11,7 12,6 13,0	7,90 8,32 8,47	21,5 21,35	17,8 17,8	13,9 13,8	8,39 8,38	16,5 16,6	22,25 21,76
$P^3N^3Cl^4(NH^2)^2$.	{ 63,1 66,4	48,0	1,47 1,64	1,09 1,08	0,70 0,76	0,09	0,06 0,04	0,14 0,12

On voit immédiatement que dans le sulfure de carbone, le tétrachlorure de carbone et les essences de pétrole forménique, la solubilité de la tétrachlorodiamine est environ 300 fois

plus faible que celle du chlorure de phosphonitrile trimère. Elle est encore 30 à 40 fois plus petite dans le benzène et ses homologues, tandis qu'elle est sensiblement plus grande dans les éthers-oxydes. Il en résulte que les meilleurs solvants à employer pour fractionner des mélanges de chloramines seront tout d'abord les essences de pétrole forménique, puis les carbures benzéniques, et en fait, c'est en utilisant ces solvants que j'ai réussi, comme nous le verrons plus loin, à isoler un certain nombre de chloramines dans la série du chlorure de phosphonitrile tétramère.

D. — ACTION DES ACIDES SUR LA TÉTRACHLORODIAMINE

Par analogie avec les amines primaires organiques, on pouvait se demander si la tétrachlorodiamine n'allait pas se comporter comme une base vis-à-vis des acides. Or il ne semble pas qu'il en soit ainsi, car je n'ai pu obtenir de sel avec aucun acide.

Je dois cependant signaler que la tétrachlorodiamine réagit avec l'acide chlorhydrique au-dessus de 80°. On obtient alors un mélange complexe de produits plus ou moins hygroscopiques, parmi lesquels j'ai pu caractériser, grâce à leur forme cristalline, deux substances qui se forment également, comme nous le verrons plus loin, au cours de la décomposition thermique de la tétrachlorodiamine. Le faible rendement de la réaction ne m'a pas permis d'isoler à l'état pur ces deux substances que je désignerai simplement sous les noms de corps α et de corps β .

Ces deux composés semblent prendre naissance successivement. Le corps α se présente sous forme de plaques presque rectangulaires qui sont souvent tronquées sur deux sommets opposés. Il n'existe aucun axe de symétrie dans le plan de la plaque, car les directions d'extinction en lumière polarisée ne coïncident avec aucune des directions principales du cristal, mais il est possible que la direction perpendiculaire

au plan de la plaque soit un axe binaire (fig. 5). Le corps α cristallise donc dans l'un des deux systèmes monoclinique ou triclinique.

Le corps β donne des cristaux massifs. Ce sont des prismes

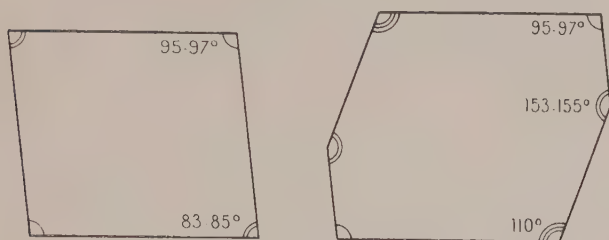


Fig. 5. — Corps α .

droits qui appartiennent au système orthorhombique. En désignant par p la face qui sert de base, les faces latérales sont alors des faces m et g_1 . Elles peuvent être très inégalement développées dans un même cristal (fig. 6).

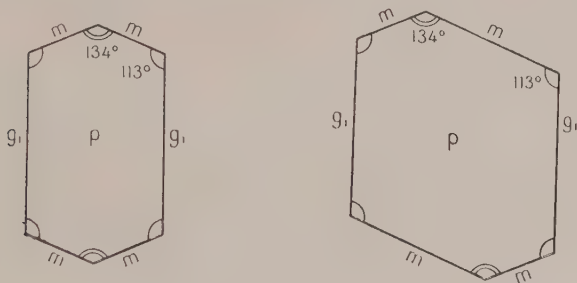


Fig. 6. — Corps β .

E. — DÉCOMPOSITION THERMIQUE DE LA TÉTRACHLORODIAMINE.

FORMATION DU PENTANITRURE DE PHOSPHORE

La tétrachlorodiamine est parfaitement stable à la température ordinaire et, si on la chauffe, elle ne présente encore

aucune trace de décomposition, même après des heures de chauffage, tant que la température reste inférieure à 140°. Mais, dès que celle-ci atteint 150°, on commence à observer un dégagement d'acide chlorhydrique qui devient très rapide au-dessus de 160° et la tétrachlorodiamine est alors complètement décomposée en quelques minutes.

Les produits qui résultent de la transformation sont d'une part :

Une substance non volatile, infusible et insoluble dans tous les solvants organiques, non cristallisée aux rayons X, qui n'est pratiquement pas attaquée à la température ordinaire ni par les acides ni par les bases et qui ne présente par conséquent aucun critérium de pureté ;

et d'autre part :

Un sublimé qui peut être plus ou moins important et de composition très variable d'une expérience à l'autre.

La substance non volatile résulte directement de la décomposition de la tétrachlorodiamine. La formation du produit sublimé est due au contraire à des réactions secondaires de l'acide chlorhydrique sur la tétrachlorodiamine.

En effectuant la décomposition vers 165°-170°, le sublimé est constitué par un mélange des corps α et β décrits plus haut, et que nous avons obtenus, à plus basse température, par action directe de l'acide chlorhydrique sur la tétrachlorodiamine. Mais, si l'on opère à des températures supérieures à 180°, le sublimé renferme en outre : de la tétrachlorodiamine qui a échappé à la décomposition, un nouveau composé — corps γ — et du chlorure d'ammonium. Le corps γ s'est révélé être, comme on le verra par la suite (p. 37), la monoamine trimère $P^3N^3Cl^5NH^2$, et la formation de chlorure d'ammonium correspond à la transformation de la diamine en monoaminé sous l'action de l'acide chlorhydrique suivant le schéma :



Comme les corps α , β et γ ne sont eux-mêmes pas stables dans les conditions de l'expérience, il est très probable qu'une partie seulement échappe à la décomposition en se volatilissant, et que le reste donne naissance à des composés qui se retrouvent dans le résidu non volatil de l'opération.

La décomposition thermique de la tétrachlorodiamine $P^3N^3Cl^4(NH^2)^2$ s'accompagne ainsi de toute une série de réactions secondaires, si bien que les phénomènes observés correspondent en réalité à la superposition des transformations successives suivantes :

a) décomposition thermique de la diamine trimère avec dégagement d'acide chlorhydrique suivant l'équation :



b) réaction d'une partie de l'acide chlorhydrique libéré sur la tétrachlorodiamine non encore décomposée avec formation des corps α , β et γ et de chlorure d'ammonium ;

c) décomposition d'une partie des corps α , β et γ formés, avec perte d'acide chlorhydrique.

La complexité réelle des phénomènes apparaît nettement quand on effectue la décomposition sous vide en recueillant avec une trompe à mercure les gaz issus de la transformation. On constate, en effet, que, suivant l'importance du sublimé, la quantité de gaz dégagé peut, ou être tout à fait négligeable, ou au contraire correspondre au départ de une à deux molécules d'acide chlorhydrique par molécule de chloramine. Il n'est donc pas possible de suivre la réaction en prenant pour guide la quantité de gaz dégagé, d'autant plus que le composé $P^3N^5H^xCl^x$ qui prend naissance par décomposition de la tétrachlorodiamine se décompose à son tour, dès 200° , en dégageant aussi de l'acide chlorhydrique. L'analyse de la substance insoluble obtenue ne donne pas non plus de résultats ayant une signification bien nette. Pourtant la comparaison d'un très grand nombre d'expériences me permet de considérer comme assez probable la forma-

tion d'un composé $P^3N^5Cl^2H^2$ ou $P^3N^3Cl^2(NH)^2$ comme premier terme de la décomposition de la tétrachlorodiamine suivant la réaction :



Si, après avoir décomposé la tétrachlorodiamine à température aussi basse que possible, de manière à éviter la formation du corps γ et du chlorure d'ammonium, on continue à chauffer progressivement les produits de la réaction, on obtient un dégagement continu d'acide chlorhydrique au fur et à mesure que l'on élève la température. Ce dégagement de gaz chlorhydrique se ralentit considérablement au-dessus de 600° pour faire place, à partir de 700° , à un dégagement d'azote. A ce moment, la composition du produit recueilli, telle qu'elle résulte des analyses suivantes, correspond sensiblement à la formule globale P^3N^5 , 0,25 à 0,50 ClH.

Calculé pour P^3N^5	Trouvé		
	I	II	III
Phosphore . . . 57,06	52,0	51,5	53,9
Azote . . . 42,94	37,4	38,0	37,2
Chlore . . . 0,00	8,2	7,1	5,2
Hydrogène . . . 0,00	non dosé	non dosé	non dosé
100,00	97,6	96,6	94,3
Température finale du chauffage	600°	650°	700°
N : P : Cl = 5,00 : 3,14 : 0,43 (I)			
5,00 : 3,06 : 0,36 (II)			
5,00 : 3,28 : 0,27 (III)			

La quantité d'acide chlorhydrique dégagé pendant la réaction correspondait dans le cas III à 3 mol. 7 par molécule de chloramine, ce qui donne, comme je l'ai indiqué plus haut, une valeur minimum pour le pourcentage d'hydrogène que doit renfermer la tétrachlorodiamine.

L'apparition d'azote au-dessus de 700° marque le début d'une nouvelle transformation, alors que la transformation

primaire qui dégage de l'acide chlorhydrique n'est pas encore terminée. Mais, comme le dégagement de gaz chlorhydrique correspond alors à plus de 90 o/o de la quantité totale que peut dégager théoriquement la tétrachlorodiamine, et que la composition du produit obtenu paraît tendre vers la formule P^3N^5 , nous pouvons alors admettre que le pentanitrure de phosphore constitue un terme intermédiaire de la décomposition de la tétrachlorodiamine suivant la réaction :



et que l'apparition d'azote à 700° manifeste la décomposition du pentanitrure de phosphore déjà formé à cette température, en mononitrure PN et en azote suivant le processus :

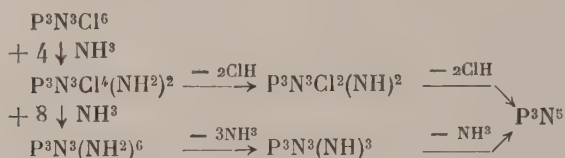


qui a été indiqué par H. Moureu et P. Rocquet (13). La sublimation dans les parties froides de l'appareil d'un produit rouge brique ayant les propriétés attribuées au paranitrure (PN)ⁿ apporte d'ailleurs la confirmation que le mécanisme envisagé correspond bien à la réalité.

En chauffant jusqu'à 850° dans un courant d'ammoniac les substances chlorées précédentes, on évite la décomposition du pentanitrure de phosphore, tout en facilitant le départ de l'acide chlorhydrique résiduel, et l'on obtient ainsi un produit coloré en rouge qui se rapproche beaucoup de la formule théorique P^3N^5 , mais qui présente le même léger déficit en azote que le produit obtenu à partir du pentasulfure de phosphore, par la méthode de Stock, à la même température (14) (calculé P^3N^5 : P = 57,06, N = 42,94 ; trouvé : (I) P = 58,23, N = 40,72 ; (II) P = 58,19, N = 41,98).

La décomposition de la tétrachlorodiamine en chloro-imidure $P^3N^3Cl^2(NH)^2$, puis en nitrure P^3N^5 , est ainsi comparable à la décomposition de l'amidure trimère $P^3N^3(NH^2)^6$, suivant le schéma indiqué par H. Moureu et P. Rocquet (15), et la transformation finale, sous l'action de la chaleur, des dérivés aminés du chlorure de phosphonitrile trimère en

pentanitrure de phosphore, résultant de l'ensemble des réactions :



m'a permis de mettre au point une méthode de préparation directe de ce nitrure par chauffage du chlorure $\text{P}^3\text{N}^3\text{Cl}^6$ dans un courant d'ammoniac (16). Le chloro-imidure $\text{P}^3\text{N}^3\text{Cl}^2(\text{NH})^2$ et l'imidure $\text{P}^3\text{N}^3(\text{NH})^3$ ou « phospham », qui jouent le même rôle de composés intermédiaires, présentent d'ailleurs des propriétés physiques et chimiques qui permettent de les regarder avec assez de vraisemblance comme des composés ayant un degré de polymérisation plus élevé que celui que l'on pourrait être tenté de leur attribuer en raison de leur origine à partir de composés ayant une structure trimère.

F. — HYDROLYSE DE LA TÉTRACHLORODIAMINE TRIMÈRE

L'hydrolyse de la tétrachlorodiamine $\text{P}^3\text{N}^3\text{Cl}^4(\text{NH}^2)^2$, comparée à celle des chlorures de phosphonitrile ou à celle des dérivés aminés tétramères que j'étudierai plus loin, présente des caractères tout à fait particuliers. Alors que dans tous les autres cas, l'action de l'eau conduit toujours rapidement, aussi bien en milieu neutre ou alcalin qu'en milieu acide, à la formation des acides métaphosphimiques correspondants par simple substitution des atomes de chlore ou des groupements NH^2 par des groupements OH , dans le cas de la tétrachlorodiamine au contraire les phénomènes observés sont très différents.

Tout d'abord, en milieu neutre ou alcalin, la tétrachlorodiamine n'est attaquée que beaucoup plus lentement. C'est ainsi par exemple à titre de comparaison que si l'on agite à la température ordinaire une solution de tétrachloro-

diamine dans l'éther avec une solution aqueuse d'acétate de sodium, il est encore possible au bout d'un mois de récupérer 30 o/o de la quantité de chloramine traitée et que la décomposition de la chloramine n'est pratiquement terminée qu'à la fin du troisième mois, tandis que la décomposition du chlorure de phosphonitrile trimère, dans les mêmes conditions, serait complète en moins de 24 heures.

D'autre part, le produit final de la réaction n'est pas l'acide trimétaphosphimique; mais, suivant que l'on opère en milieu plus ou moins basique, on peut obtenir un certain nombre d'acides phosphoazotés parmi lesquels l'acide diimidotriphosphorique $P^3N^2O^3H^7$ dont l'étude fera l'objet particulier du troisième chapitre de ce mémoire.

Dans un milieu dont le pH est inférieur à 4, la tétrachlorodiamine est très rapidement décomposée en acide phosphorique, acide chlorhydrique et ammoniacque, ce qui permet d'expliquer, comme je l'ai déjà indiqué plus haut, l'attaque de cette substance par l'humidité.

II. — Etude de la monoamine $P^3N^3Cl^5NH^2$.

Il n'est pas possible pratiquement de préparer la monoamine $P^3N^3Cl^5NH^2$ par action directe de l'ammoniac sur le chlorure de phosphonitrile trimère. Cependant, comme j'ai pu isoler ce dérivé parmi les produits secondaires de la décomposition thermique de la tétrachlorodiamine, il est permis de concevoir qu'il se forme intermédiairement entre le chlorure $P^3N^3Cl^6$ et sa diamine $P^3N^3Cl^4(NH^2)^2$, et certains faits semblent témoigner en faveur de l'exactitude de cette hypothèse.

A. — PRÉPARATION DE LA MONOAMINE $P^3N^3Cl^5NH^2$

A PARTIR DE LA DIAMINE $P^3N^3Cl^4(NH^2)^2$.

Nous avons vu (p. 32) qu'en décomposant la tétrachlorodiamine aussi brutalement que possible entre 180° et 200°,

on obtient un sublimé qui renferme principalement un composé que j'ai appelé γ . Ce composé n'est autre que la monoamine $P^3N^3Cl^5NH^2$ qui paraît résulter alors de l'action secondaire de l'acide chlorhydrique sur la diamine suivant l'équation :



avec formation de chlorure d'ammonium que l'on recueille effectivement. Le rendement de cette transformation de la diamine en monoamine est très variable, mais il reste toujours très faible, et dans les cas les meilleurs il ne dépasse pas 10 à 15 o/o.

La monoamine est beaucoup plus soluble dans les solvants organiques que la diamine ou que les composés α et β qui l'accompagnent, il est donc assez difficile de l'isoler et les produits que j'ai obtenus après de nombreuses cristallisations fractionnées renfermaient toujours une certaine quantité de diamine, mais leur étude m'a permis cependant de conclure avec certitude à l'existence de la monoamine $P^3N^3Cl^5NH^2$.

D'après leur composition centésimale et la valeur de leur masse moléculaire, on voit en effet que ces produits doivent renfermer un composé moins aminé que la tétrachlorodiamine et qui ne peut être que le chlorure de phosphonitrile ou sa monoamine $P^3N^3Cl^5NH^2$.

	Calculé pour			Trouvé			
	$P^3N^3Cl^4(NH^2)^2$	$P^3N^3Cl^5NH^2$	$P^3N^3Cl^6$	1 ^{er} échant.		2 ^e échant.	
				I	II	I	II
Phosphore .	30,14	28,34	26,78	29,2	29,3	28,9	29,2
Chlore . . .	45,90	53,98	61,15	52,2	52,2	51,6	
Azote . . .	22,66	17,06	12,08	17,5	17,5	17,9	18,0
	98,70	99,38	100,00	98,9	99,0	98,4	
N/Cl. . . .	1,25	0,80	0,50	0,84	0,84	0,88	
Masse mol..	302	328	348	311		318	

Or, d'après leurs propriétés, ces produits ne peuvent certainement pas renfermer de chlorure de phosphonitrile en quantité importante pour les raisons suivantes :

1° En chauffant à 100°, sous pression réduite, un mélange à parties égales de chlorure de phosphonitrile et de tétrachlorodiamine, le chlorure se sublime rapidement et il se sépare quantitativement de la chloramine. Dans les mêmes conditions, les produits obtenus ne laissent se dégager que des quantités infimes de trimère ;

2° Le mélange trimère-tétrachlorodiamine s'altère beaucoup plus lentement, sous l'action de l'humidité atmosphérique, que le mélange étudié qui se transforme très rapidement en un produit huileux ;

3° La solution benzénique de trimère et de tétrachlorodiamine renferme, quand elle est saturée, environ 30 fois plus de trimère que de tétrachlorodiamine, et la différence de solubilité est suffisante pour que l'on puisse séparer à peu près quantitativement les deux constituants, et non pas obtenir un mélange à parties égales ;

4° En examinant au microscope un mélange équimoléculaire de trimère et de tétrachlorodiamine, il est facile de reconnaître chaque composé à sa forme cristalline. Au contraire, le produit étudié ne présente jamais par cristallisation lente que des arborescences sans forme cristalline nette.

Les produits analysés ne peuvent donc être, dans ces conditions, que des mélanges de monoamine et de diamine, la proportion de diamine ne dépassant pas 10 à 20 o/o.

B. — PROPRIÉTÉS DE LA MONOAMINE $P^3N^3Cl^5NH^2$

Les principales propriétés de la monoamine trimère sont les suivantes :

1° *Propriétés physiques.* — Le point de fusion est supérieur à 140°. Les solubilités dans les solvants organiques correspondent à des valeurs intermédiaires entre celles du trimère et celles de la diamine.

2° *Propriétés chimiques.* — A la température ordinaire, la monoamine réagit avec l'ammoniac pour donner la diamine :



et cette réaction est importante en ce qu'elle nous montre que nous avons bien affaire à la monoamine trimère, et non pas à une autre substance ayant la même composition chimique qu'elle.

Sous l'action de l'eau, il paraît y avoir aussi substitution d'un atome de chlore suivant un schéma tel que :



mais le manque de produit ne m'a pas permis de poursuivre l'étude de cette hydrolyse.

Sous l'action de la chaleur, la monoamine se décompose avec dégagement d'acide chlorhydrique. Une partie du produit se sublime d'ailleurs sans se décomposer.

C. — ETUDE DE LA FORMATION DE LA MONOAMINE $\text{P}^3\text{N}^3\text{Cl}^5\text{NH}^2$
A PARTIR DU CHLORURE DE PHOSPHONITRILE $\text{P}^3\text{N}^3\text{Cl}^6$

Bien qu'il ne m'ait pas été possible d'isoler par action directe de l'ammoniac sur le chlorure de phosphonitrile trimère aucun composé intermédiaire entre ce chlorure et la tétrachlorodiamine, j'ai recueilli néanmoins un certain nombre d'indices qui semblent prouver la formation transitoire d'une substance ayant les propriétés de la monoamine $\text{P}^3\text{N}^3\text{Cl}^5\text{NH}^2$.

I. — Quand on fait passer un courant d'ammoniac à travers une solution de chlorure de phosphonitrile trimère dans l'éther, on constate que, dès le début de la réaction, la température de fin de fusion du produit en dissolution s'abaisse vers 100°. Comme nous savons par ailleurs (voir p. 29) que le mélange eutectique correspondant au système trimère-tétrachlorodiamine ne fond qu'à 111°5-112°, nous pouvons en conclure que la tétrachlorodiamine n'est certainement pas le seul composé formé.

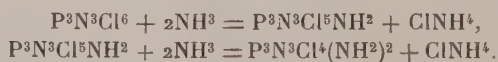
II. — Il est très facile de débarrasser la tétrachlorodiamine ainsi obtenue du chlorure de phosphonitrile qu'elle peut renfermer. Il suffit en effet de chauffer le mélange sous une pression de quelques centièmes de millimètre de mercure entre 80 et 100° pour sublimer le trimère. Cependant le résidu non volatil qui fond entre 158° et 161° n'est pas encore de la tétrachlorodiamine pure, et plusieurs cristallisations fractionnées dans le benzène sont nécessaires si l'on veut avoir un produit fondant entre 163° et 165° : ceci prouve également la formation d'un autre composé à côté de la tétrachlorodiamine.

III. — La transformation du chlorure de phosphonitrile trimère en tétrachlorodiamine, par action d'une solution aqueuse d'ammoniaque à 10 o/o sur la solution éthérée du chlorure, ne s'effectue, comme nous l'avons vu p. 24, qu'avec un rendement inférieur à 70 o/o, le reste du chlorure se retrouvant dans la partie aqueuse sous forme d'acides phosphorés de nature inconnue. Or, la formation de ces acides phosphorés ne peut résulter d'une attaque ultérieure de la tétrachlorodiamine, comme l'avait admis Stokes, étant donné que la réaction de l'ammoniaque sur le chlorure de phosphonitrile qui donne naissance à la tétrachlorodiamine est pratiquement terminée au bout d'une heure, et que j'ai constaté par ailleurs que si l'on traitait directement une solution de tétrachlorodiamine par une solution aqueuse d'ammoniaque, il était nécessaire d'agiter les deux solutions pendant au moins 8 jours pour arriver à décomposer le tiers de la chloramine initiale.

D'un autre côté, la formation de ces acides phosphorés ne peut être due non plus à une hydrolyse directe du chlorure de phosphonitrile. Cette hydrolyse, en milieu neutre ou alcalin, est en effet beaucoup trop lente pour qu'il puisse en être ainsi, et l'on sait d'autre part que l'unique produit de la décomposition serait, dans ce cas, l'acide trimétaphosphinique.

Pour expliquer la transformation du chlorure de phosphonitrile en d'autres acides phosphorés, nous devons donc imaginer qu'il se forme intermédiairement un composé qui réagit très facilement aussi bien avec l'eau qu'avec l'ammoniac, en sorte que la proportion de tétrachlorodiamine formée dépend dans chaque cas des vitesses relatives de l'ammonolyse qui conduit directement à la diamine et de l'hydrolyse qui donne naissance aux acides phosphorés. On peut alors prévoir que le rendement de la préparation de la diamine sera d'autant plus élevé que la solution ammoniacale sera plus concentrée. Or, c'est bien ce que l'on constate en réalité. Le rendement de la préparation peut en effet tomber à 50 o/o si l'on utilise une solution diluée d'ammoniaque à 5 o/o, tandis qu'il atteint facilement 80 o/o avec de l'ammoniaque à 22° Bé.

D'après l'ensemble des résultats obtenus, il est donc plausible d'admettre qu'il existe un composé intermédiaire entre le chlorure de phosphonitrile trimère et sa diamine et que ce composé est la monoamine, si bien que la transformation du chlorure en diamine doit résulter en fait de la superposition des deux réactions :



III. — Étude des dérivés plus aminés que la tétrachlorodiamine.

Le terme final de l'action de l'ammoniac sur le chloruré de phosphonitrile trimère est l'amidure $\text{P}^3\text{N}^3(\text{NH}^2)^6$ qui résulte de la substitution des 6 atomes de chlore du chlorure par des groupes NH^2 suivant la réaction :



C'est un composé infusible et insoluble dans tous les sol-

vants, qui a été isolé récemment par H. Moureu et P. Rocquet (15). Sa structure trimère a pu être démontrée indirectement du fait de l'existence d'un monohydrate $P^3N^3(NH^2)^6$, H^2O qui est un corps très bien cristallisé.

Si l'on fait réagir l'ammoniac gazeux sur une solution de tétrachlorodiamine, les seuls dérivés dont on puisse observer la formation sont des composés insolubles et infusibles qui précipitent mélangés au chlorure d'ammonium, et il est par conséquent assez difficile de préciser quels sont exactement ces composés. Mais si l'on chauffe la tétrachlorodiamine dans une atmosphère d'ammoniac, la réaction est beaucoup plus lente, et j'ai pu constater après 100 heures de chauffage la formation d'une autre chloramine soluble dans l'éther. Cette nouvelle chloramine est malheureusement tellement hygroscopique qu'il ne m'a pas été possible de l'isoler, mais d'après la quantité d'ammoniac fixé je pense qu'il est possible que ce soit la triamine $P^3N^3Cl^3(NH^2)^3$, dont l'existence a déjà été signalée par Grimme (17).

Suivant cet auteur, quand on traite le chlorure de phosphonitrile trimère en milieu benzénique par un mélange d'aniline et de pyridine, il se formerait un précipité de chlorure d'anilidoanile et il resterait en solution un dérivé qui se décompose beaucoup trop rapidement sous l'action des moindres traces d'humidité pour que l'on puisse l'extraire, et qui d'après le bilan de la réaction devrait être la triamine $P^3N^3Cl^3(NH^2)^3$.

L'action de l'ammoniac sur le chlorure de phosphonitrile trimère paraît donc avoir pour résultat d'entraîner successivement la substitution de chacun des six atomes de chlore de la molécule par des groupes NH^2 , et parmi les cinq dérivés intermédiaires possibles il n'y a que la tétramine et la pentamine dont l'existence n'ait pas encore été entrevue, mais il ne semble pas qu'il y ait de raison de supposer qu'elles ne se forment pas également. Il convient d'ailleurs ici de

remarquer que les trois premiers termes de la série des chloramines trimères, c'est-à-dire la monoamine, la diamine et la triamine, présentent avec le chlorure de phosphonitrile trimère un ensemble de caractères communs, tandis que la tétramine et la pentamine doivent avoir comme l'hexamine des propriétés tout à fait différentes. Il est en effet facile d'opposer à la solubilité des chloramines du premier groupe dans les solvants organiques, l'insolubilité totale de l'hexamine dans tous les solvants y compris l'ammoniac liquide.

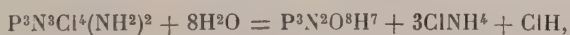
Il y a lieu aussi de souligner tout particulièrement le fait que l'on ne peut obtenir pratiquement la monoamine et la triamine que par des méthodes plus ou moins détournées, alors qu'il est si facile de préparer la diamine par action directe de l'ammoniac sur le chlorure de phosphonitrile trimère. L'étude de l'action de l'ammoniac sur le chlorure de phosphonitrile tétramère nous montrera plus loin que l'on aboutit à des conclusions analogues, et nous verrons alors ce qu'il convient d'en déduire au point de vue de la constitution des chlorures de phosphonitrile.

CHAPITRE III

ÉTUDE DE L'ACIDE DIIMIDOTRIPHOSPHORIQUE $P^3N^2O^8H^7$

L'acide diimidotriphosphorique $P^3N^2O^8H^7$, qui résulte, comme je l'ai montré précédemment, de l'hydrolyse de la tétrachlorodiamine, se forme également par décomposition de l'acide trimétaphosphimique en milieu acide (7). Son étude était donc particulièrement intéressante à mon point de vue, en ce qu'elle pouvait me fournir une preuve *a posteriori* de la structure trimère de l'acide trimétaphosphimique.

Préparation de l'acide diimidotriphosphorique. — La transformation de l'acide trimétaphosphimique $P^3N^3O^6H^6$ en acide diimidotriphosphorique ne s'effectue pratiquement qu'avec un rendement très mauvais, inférieur à 10 o/o. Par contre, la décomposition de la tétrachlorodiamine suivant la réaction :

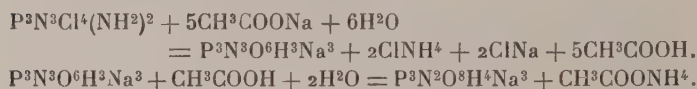


peut être quantitative si l'on effectue l'opération d'hydrolyse en se plaçant dans des conditions bien déterminées.

A la suite de nombreux essais, la méthode qui m'a donné jusqu'à présent les meilleurs résultats est la suivante : 3 g. 5 de tétrachlorodiamine et 17 g. d'acétate de sodium sont dissous dans 15 cm³ de dioxane et 30 cm³ d'eau. On obtient un mélange homogène que l'on chauffe au bain-marie entre 40° et 45°. Après 24 heures de chauffage, il commence à se former un précipité de diimidotriphosphate

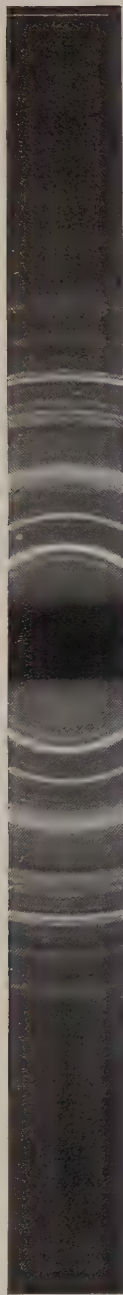
neutre de sodium $P^3N^2O^8H^4Na^3$ que l'on caractérise facilement par son spectre de rayons X (spectre 3, planche II). La transformation est terminée au bout d'une huitaine de jours, et la quantité de diimidotriphosphate recueilli correspond à 98 o/o de la quantité de chloramine initiale.

Mécanisme de la transformation de la tétrachlorodiamine en acide diimidotriphosphorique. — Pour expliquer la transformation de la tétrachlorodiamine en acide diimidotriphosphorique, on pourrait supposer qu'il se forme tout d'abord de l'acide trimétaphosphimique, et que cet acide s'hydrolyse ensuite au fur et à mesure de sa formation pour donner naissance à l'acide diimidotriphosphorique, si bien que la transformation réalisée résulterait en réalité de la superposition des deux réactions :



Une telle interprétation n'est cependant pas admissible, comme le prouve d'une manière indiscutable l'expérience suivante. Si l'on chauffe au bain-marie entre 40° et 45° une solution de 5 g. de chlorure de phosphonitrile trimère et de 25 g. d'acétate de sodium dans 20 cm³ de dioxane et 40 cm³ d'eau, on obtient presque immédiatement un précipité de trimétaphosphimate de sodium que l'on caractérise par son spectre de rayons X (spectre 4, planche II). La transformation est complète au bout de quelques heures, et l'on n'observe pas ensuite, en continuant le chauffage pendant 23 jours, de décomposition de l'acide trimétaphosphimique formé. Il en résulte donc que cet acide est parfaitement stable dans les conditions mêmes où s'effectue la transformation de la tétrachlorodiamine en acide diimidotriphosphorique; ce qui exclut l'hypothèse qu'il puisse être un composé intermédiaire de cette transformation.

Etude du diimidotriphosphate neutre de sodium. — Ce sel séché sous vide donne à l'analyse :



1. Spectre de l'acide tétraméthaphosphimique anhydre $P_4N_4O_8H_4$.



2. Spectre de l'acide tétraméthaphosphimique hydraté $P_4N_4O_8H_8 \cdot 2H_2O$.



3. Spectre du diimidotriphosphate neutre de sodium $P_2N_2O_9H_4Na_3$.



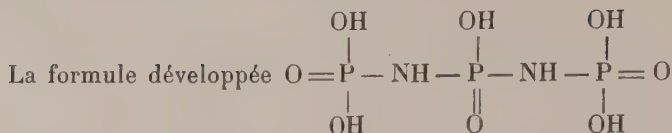
4. Spectre du triméthaphosphinate neutre de sodium $P_3N_3O_6H_3Na_3 \cdot 4H_2O$.

	Calculé pour $P^3N^2O^8H^4Na^3$	Trouvé			
Phosphore . . .	28,89	29,90			
Azote	8,70	8,74	8,59	8,65	8,61
Sodium	21,42	21,76			
Chlore.	0,00	0,00			
	59,01	60,40			

$$P : N : Na = 3,12 : 2,00 : 3,21.$$

Il ne perd pas de poids à 100°, ce qui indique qu'il ne doit probablement pas renfermer d'eau de cristallisation. Très soluble dans l'eau, il est précipité par l'alcool sous forme de granules microscopiques. Si l'on évapore très lentement sa solution, il cristallise en minces plaques très transparentes présentant un centre de symétrie qui paraît être la trace d'un axe binaire perpendiculaire au plan de la plaque, mais dans le plan même de la plaque il n'existe aucun axe de symétrie (microphotographie 5, planche I). Les cristaux ont tendance à s'allonger et par cristallisation rapide on obtient un enchevêtrement d'aiguilles.

Etude physicochimique de la neutralisation de l'acide diimidotriphosphorique. — Cette étude a été effectuée, comme pour les acides tri- et tétra-métaphosphimiques, en suivant la variation de conductibilité électrique de la solution aqueuse diluée de l'acide diimidotriphosphorique pendant sa neutralisation par la soude. La courbe III de la figure 4 (p. 19) qui représente cette variation est tout à fait analogue à celle obtenue pour l'acide trimétaphosphimique. On voit que la formation du sel neutre de sodium $P^3N^2O^8H^4Na^3$, correspond à la neutralisation de trois fonctions acides assez fortes, ce qui justifie la formule attribuée à ce sel ; mais il n'est possible de tirer aucune conclusion quant à l'existence d'autres fonctions acides plus faibles que les trois premières. Cependant il se peut qu'il y ait formation, en milieu fortement basique, d'ions $P^3N^2O^8H^2$ ----- étant donné que l'on connaît quelques sels du type $P^3N^2O^8H^2M^{7/5}$ (7).



qui a été proposée par Stokes pour représenter l'acide diimidotriphosphorique paraît cadrer assez bien avec les propriétés trouvées pour cet acide.

Stabilité de l'acide diimidotriphosphorique en milieu acide. — En milieu acide, l'acide diimidotriphosphorique est décomposé par l'eau en acide imidodiphosphorique

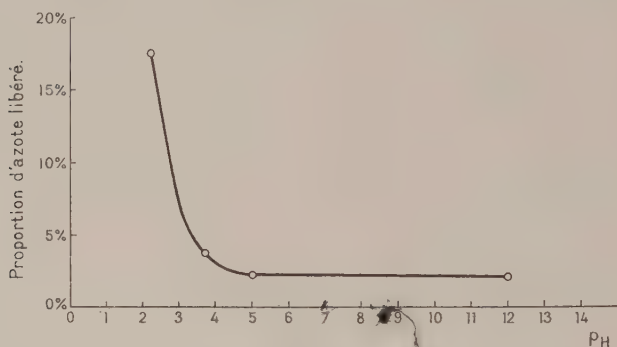


Fig. 7. — Hydrolyse de l'acide diimidotriphosphorique $\text{P}^3\text{N}^2\text{O}^8\text{H}^7$. Proportion d'azote libéré sous forme d'ammoniac au bout de huit jours en fonction du pH de la solution.

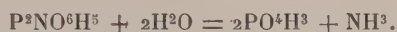
$\text{P}^2\text{NO}^6\text{H}^5$, en acide orthophosphorique PO^4H^3 et en ammoniac suivant le schéma :



La courbe de la figure 7 qui donne le pourcentage d'ammoniac ainsi libéré par l'acide diimidotriphosphorique au bout de huit jours de traitement, en fonction du pH de la solution, montre que la solution de l'acide est stable tant que le pH n'est pas inférieur à 4. Le dosage de la quantité d'ammoniac libéré ne présente aucune difficulté, étant donné

que l'acide diimidotriphosphorique ne dégage pas d'ammoniac par ébullition avec la soude.

L'acide imidodiphosphorique $P^2NO^6H^5$ s'hydrolyse d'ailleurs aussi très facilement en milieu acide suivant l'équation :



Nous verrons plus loin l'importance que présente, au point de vue de la structure des chlorures de phosphonitrile, cette transformation finale, sous l'action de l'eau, de la tétra-orthochlorodiamine et de l'acide trimétaphosphimique en acide phosphorique et en ammoniac.

CHAPITRE IV

ÉTUDE DES DÉRIVÉS AMINÉS DU CHLORURE DE PHOSPHONITRILE TÉTRAMÈRE

L'action de l'ammoniac sur le chlorure de phosphonitrile tétramère a été étudiée pour la première fois, il y a quelques années, par Schäperkötter (12). Opérant dans le benzène, cet auteur obtint un produit fondant à 144° qu'il décrit comme étant, d'après l'analyse, la tétrachlorotétramine $P^4N^4Cl^4(NH^2)^4$. Nous verrons plus loin que cette chloramine existe bien, mais comme elle fond en réalité à 163°5, soit une vingtaine de degrés plus haut, il en résulte que la substance obtenue par Schäperkötter n'était certainement pas un produit pur, mais un mélange renfermant probablement d'autres chloramines. J'ai en effet réussi, d'une part, à isoler l'héxachlorodiamine $P^4N^4Cl^6(NH^2)^2$, et j'ai pu, d'autre part, démontrer l'existence de l'heptachloromonoamine $P^4N^4Cl^7NH^2$ et de la pentachlorotriamine $P^4N^4Cl^5(NH^2)^3$.

I. — Etude de l'action de l'ammoniac gazeux sur le chlorure de phosphonitrile tétramère en solution dans l'éther.

Les chloramines tétramères sont très sensibles à l'action de l'eau. Pour les préparer, il importe donc d'opérer à l'abri de toute trace d'humidité, et le mieux est de faire réagir l'ammoniac gazeux sur le chlorure de tétraphosphonitrile en solution dans l'éther sec.

L'étude de la variation de la température de fin de fusion

du produit que l'on peut recueillir dans la solution étherée, en fonction de la durée de passage du courant gazeux, m'a permis de suivre la marche de la réaction. Les résultats du tableau suivant se rapportent à une expérience type dans laquelle 5 g. 6 de tétramère étaient dissous dans 200 cm³ d'éther. La vitesse du courant d'ammoniac, repérée au moyen d'un compte-bulles, était réglée à une ou deux bulles par seconde.

Temps	<i>t</i>	Temps	<i>t</i>	Temps	<i>t</i>	Temps	<i>t</i>
5 m.	113°	30 m.	80°	55 m.	170°	1 h. 20.	140°
10 »	110	35 »	85	1 h.	145	1 h. 30.	145
15 »	102	40 »	90	1 h. 5.	130	2 h.	150
20 »	98	45 »	120	1 h. 10.	135	3 h.	155
25 »	90	50 »	135	1 h. 15.	135		

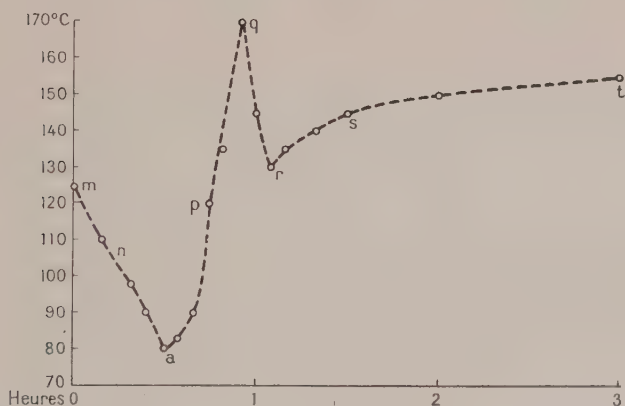


Fig. 8. — Action de l'ammoniac sur le chlorure de phosphonitrile tétramère. Variation, en fonction du temps, de la température de fin de fusion du produit en dissolution dans l'éther.

On voit que la courbe de la figure 8, qui est construite d'après ces données, passe successivement par un premier minimum (point *o*) qui correspond à une valeur de *t* infé-

rieure ou égale à 80° , puis par un maximum (point $q - t \geq 170^{\circ}$), puis par un second minimum (point $r - t \leq 130^{\circ}$), après quoi la température de fusion remonte très lentement vers $155-160^{\circ}$; ce qui laisse supposer l'existence de plusieurs composés intermédiaires qu'il m'a d'ailleurs été facile de caractériser au microscope, par l'examen de leurs formes cristallines. Au début de la réaction, il n'y a en effet en solution que du chlorure de tétraphosphonitrile qui cristallise dans le système quadratique en donnant de longues aiguilles ; mais dès que l'ammoniac commence à réagir, on voit apparaître un premier composé — chloramine A — qui s'altère très rapidement sous l'action de l'humidité atmosphérique et qui ne présente jamais de formes cristallines bien définies. Peu après, au moment où le mélange en dissolution dans l'éther fond vers 100° (point n de la courbe), on constate la formation d'un second dérivé — chloramine B — qui se présente sous forme de petits prismes monocliniques très transparents. Enfin, quand le point de fusion redevient voisin de 120° (point p de la courbe), on commence à observer la présence d'un troisième dérivé — chloramine C — qui cristallise en larges plaques carrées ou rectangulaires dont la symétrie correspond au moins à celle du système orthorhombique. L'examen au microscope montre de plus que les mélanges qui ont pour températures de fin de fusion 80° et 170° sont ceux qui renferment respectivement les chloramines A et B à leur maximum de concentration. La proportion de chloramine C augmente au fur et à mesure que la réaction se poursuit, mais comme en même temps la quantité de produit dissous diminue progressivement par suite de la formation d'une substance insoluble, il se trouve qu'en fin d'opération il ne subsiste plus en solution que des traces de chloramine C.

Séparation des chloramines tétramères. — Le principe est le suivant : on extrait d'abord la chloramine A et le chlorure de phosphonitrile tétramère résiduel par dissolution dans

une essence de pétrole forménique (P. éb. : 80°-90°). Puis le mélange des chloramines B et C qui est complètement insoluble dans l'essence de pétrole est fractionné par cristallisation dans le benzène. La chloramine C qui est beaucoup moins soluble que la chloramine B peut être isolée sans difficulté, mais il n'est possible de purifier la chloramine B que si le mélange ne renferme qu'une faible proportion de chloramine C.

Les chloramines B et C ainsi obtenues sont respectivement l'héxachlorodiamine $P^4N^4Cl^6(NH^2)^2$ et la tétrachlorotétramine $P^4N^4Cl^4(NH^2)^4$. A la suite de nombreux essais, j'ai obtenu les meilleurs rendements pour la préparation de ces dérivés en opérant comme je vais l'indiquer. Quant à la chloramine A, nous verrons plus tard que c'est probablement l'heptachloromonoamine $P^4N^4Cl^7NH^2$.

II. — Etude de l'héxachlorodiamine $P^4N^4Cl^6(NH^2)^2$.

1° *Préparation*. — La réaction de l'ammoniac sur le chlorure de phosphonitrile tétramère doit être arrêtée au moment où l'on constate que le produit qui se trouve en dissolution dans l'éther présente une température de fusion voisine de 80°, de manière à éviter autant que possible la formation d'une proportion importante de chloramine C. Ceci revient à se placer sensiblement dans les conditions du point *o* de la courbe de la figure 8, et non pas dans celles du point *q* où la chloramine B se trouverait à son maximum de concentration dans le mélange. On se débarrasse du chlorure d'ammonium formé, par filtration dans une enceinte à l'abri de l'humidité. La solution est ensuite évaporée sous pression réduite, de manière à chasser complètement l'éther, et le résidu sec est traité par une essence de pétrole forménique (P. éb. : 80°-90°), pour dissoudre le tétramère et la chloramine A qu'il contient. La partie du produit qui est insoluble

ble dans l'essence de pétrole, est alors purifiée par cristallisation fractionnée dans le benzène (voir tableau I), et l'on obtient ainsi finalement un produit fondant à 217° - 218° qui est la chloramine B. 5 g. 0 de tétramère m'ont donné de cette manière 0 g. 43 de chloramine, et le bilan de la préparation, établi par rapport à la quantité de tétramère traité, est le suivant :

Produit B recueilli	9,5 o/o
Produit impurifiable recueilli dans les eaux-mères benzéniques	13,5 o/o
Produit soluble dans l'essence de pétrole	40 o/o
Produit insoluble dans l'éther (par différence).	37 o/o

Le rendement peut être encore beaucoup plus faible si l'opération est arrêtée un peu plus tôt ou un peu plus tard.

TABLEAU I

Purification de l'hexachlorodiamine.

a. . . .	1	2	3	4	5
b. . . .	vers 155°	vers 163°	$165-175^{\circ}$	$180-185^{\circ}$	$185-190^{\circ}$
c. . . .	$200-205^{\circ}$	---	---	---	213°
a. . . .	6	7	8	9	10
b. . . .	$195-200^{\circ}$	$200-205^{\circ}$	$205-207^{\circ}$	$205-207^{\circ}$	$205-207^{\circ}$
c. . . .	---	215°	$217-218^{\circ}$	$217-218^{\circ}$	$217-218^{\circ}$
a) N° du fractionnement. b) Température de fin de fusion du produit en dissolution dans l'eau-mère benzénique. c) Température de fusion du produit purifié.					

2° *Analyse et propriétés physiques.* — L'analyse de la chloramine Bet la valeur trouvée pour sa masse moléculaire ne laissent subsister aucun doute quant à son identification avec l'hexachlorodiamine $P^4N^4Cl^6(NH^2)^2$. La détermination de la masse moléculaire a été effectuée par ébullioscopie dans l'éther. A titre de comparaison, j'ai obtenu pour le chlorure de phosphonitrile tétramère, en opérant dans les mêmes conditions, les valeurs 435-437-434, moyenne : 435 ; calculé : 464.

	Calculé pour			Trouvé	
	$P^4N^4Cl^6NH^2$	$P^4N^4Cl^6(NH^2)^2$	$P^4N^4Cl^6(NH^2)^3$	I	II
Phosphore . . .	27,93	29,22	30,61	29,76	19,63
Azote . . .	15,76	19,78	24,12	19,61	
Chlore . . .	55,85	50,06	43,72	49,60	
	99,54	99,06	98,45	98,97	
Cl : N . . .	1,40	1,00	0,72	1,00	
P : N . . .	0,80	0,67	0,57	0,68	
Masse mol. . .	444	425	405	392-388 417	
				Moyenne : 399	

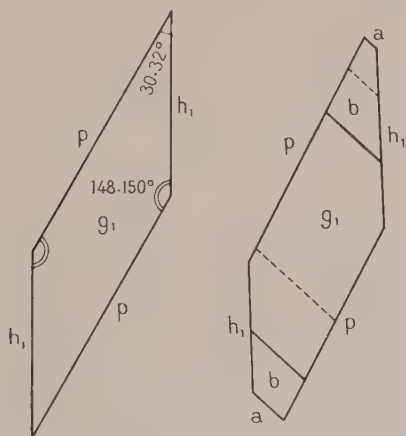


Fig. 9. — Hexachlorodiamine $P^4N^4Cl^6(NH^2)^2$.

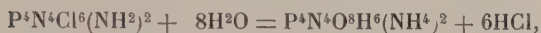
L'hexachlorodiamine cristallise sous forme de prismes monocliniques incolores et très transparents. Ces prismes reposent sur la face g_1 qui est perpendiculaire à l'axe binaire.

Ils sont limités latéralement par des faces h_1 et des faces p . Ils présentent en outre presque toujours des troncatures a et b . Deux des faces b , placées symétriquement par rapport au centre du cristal, sont généralement très développées, tandis que les deux autres, ainsi que les faces a , ne sont bien visibles que dans quelques cristaux. Les angles plans du parallélogramme de base dans la face g_1 , mesurés grossièrement au microscope, sont respectivement de 148° - 150° et de 30° - 32° environ (fig. 9).

L'hexachlorodiamine est parfaitement stable à la température ordinaire, et l'on peut la conserver, sans altération, en tube scellé, pendant des années. Sous une pression de quelques centièmes de millimètre de mercure, elle commence à se sublimer vers 180° . A 200° la volatilisation est très rapide, et il ne reste en fin d'opération, comme résidu non sublimable, qu'une poudre blanche insoluble et infusible, qui correspond à peine à 2,5 o/o de la quantité de produit traité; ce qui prouve que l'hexachlorodiamine est encore stable à cette température. Par contre, elle subit une décomposition importante, avec dégagement d'acide chlorhydrique, quand elle distille vers 250° sous la pression atmosphérique. L'hexachlorodiamine qui a été sublimée sous vide fond à 217° - 218° .

3° *Hydrolyse*. — L'hexachlorodiamine s'altère sous l'action de l'humidité en dégageant de l'acide chlorhydrique. Dans l'air, la décomposition est assez lente, et elle n'est complète qu'au bout de deux mois environ. Mais elle est beaucoup plus rapide quand l'hexachlorodiamine se trouve en solution; aussi est-il très important de n'utiliser comme dissolvants que des liquides soigneusement desséchés sur sodium (éther, benzène, essence de pétrole, etc.). Dans les deux cas, le produit résultant de l'hydrolyse est un mélange de l'acide tétramétaphosphimique hydraté avec son sel acide d'ammonium, composés qui sont, comme nous le savons, pratiquement

insolubles dans l'eau. La transformation de l'hexachlorodiamine s'effectue par conséquent suivant les réactions.



III. — Etude de la tétrachlorotétramine $\text{P}^4\text{N}^4\text{Cl}^4(\text{NH}_2)^4$.

1° *Préparation*. — L'action de l'ammoniac sur le chlorure de phosphonitrile tétramère est arrêtée quand la température de fusion du mélange recueilli dans la solution étherée, après être descendue de 170° à 130°, est remontée entre 140° et 150°, ce qui revient à se placer dans les conditions du point de la courbe de la figure 8. Après avoir éliminé les produits insolubles dans l'éther, on distille ce solvant comme précédem-

TABLEAU II

Purification de la tétrachlorotétramine.

a. . . .	1	2	3	4	5
b. . . .	135-140°	135-140°	138-141°	138-141°	140-143°
c. . . .	155-158°	158-160°	----	----	----
a. . . .	6	7	8	9	
b. . . .	145-150°	150-152°	155-157°	158-160°	
c. . . .	----	----	159°5 160°	159°5-160°	
a) N° du fractionnement. b) Température de fin de fusion du produit en dissolution dans l'eau-mère benzénique. c) Température de fusion du produit purifié.					

ment. Le résidu est alors pratiquement insoluble dans l'essenc de pétrole et on le purifie simplement par cristallisation dans le benzène (voir tableau II). A partir de 5 g. 0 de tétramère, j'ai obtenu ainsi 1 g. 55 d'un produit presque pur fondant à 159°5-160°, qui est la chloramine C.

Le bilan de l'opération s'établit de la manière suivante :

Produit C recueilli.	37 o/o
Produit soluble récupéré dans les eaux-mères benzéniques	6 o/o
Produit insoluble dans l'éther (par différence) . . .	57 o/o

Une action plus prolongée de l'ammoniac a pour effet d'augmenter la proportion de produit insoluble. Si l'opération est arrêtée plus tôt, c'est au contraire la quantité de substance récupérée dans les eaux-mères qui est beaucoup plus importante. Dans les deux cas, le rendement de la préparation diminue.

2° *Analyse et propriétés physiques.* — L'analyse de la chloramine C et la grandeur de sa masse moléculaire déterminée par ébullioscopie dans l'éther permettent d'identifier cette substance avec certitude comme étant la tétrachlorotétramine $P^4N^4Cl^4(NH^2)^4$,

	Calculé pour			Trouvé		
	$P^4N^4Cl^4(NH^2)^5$	$P^4N^4Cl^4(NH^2)^4$	$P^4N^4Cl^4(NH^2)^3$	I	II	A
Phosphore	33,85	32,16	30,61	31,2	31,3	31,6
Azote . .	34,39	29,02	24,12	28,2	28,3	27,9
Chlore. .	29,01	36,73	43,72	35,8	35,9	36,7
	97,25	97,91	98,45	95,2	95,5	96,2
Cl : N. .	0,333	0,500	0,715	0,502	0,502	0,520
P : N. .	0,444	0,500	0,570	0,500	0,500	0,509
Masse mol.	405	386	366,5	353-343-357-366		
				Moyenne : 355		

A Trouvé par Schäperkötter pour un échantillon fondant à 144°.

Les valeurs trouvées pour le phosphore, le chlore et l'azote, sont bien toutes un peu trop faibles de 3 o/o environ, mais la différence doit être imputée à la présence d'une certaine

quantité d'eau d'hydratation, le produit étant très hygroscopique.

L'échantillon le plus pur de tétrachlorotétramine que j'ai pu préparer après de très nombreux fractionnements fondait au bloc Maquenne entre 163° et 163°5.

Les cristaux de tétrachlorotétramine que l'on obtient par évaporation de la solution sont très caractéristiques. Ils se présentent sous forme de larges plaques très minces, carrées ou rectangulaires, qui rétablissent la lumière polarisée, les directions d'extinction correspondant aux deux directions principales de la plaque. Les éléments de symétrie qui apparaissent sont donc un axe binaire perpendiculaire au plan de la plaque, et deux autres situés dans ce plan; au lieu d'être simplement binaire, l'un de ces deux axes peut d'ailleurs être un axe d'ordre quatre. La tétrachlorotétramine cristallise donc, soit dans le système orthorhombique, soit dans le système quadratique. Tant qu'ils se trouvent au sein du liquide qui leur a donné naissance, les cristaux de tétrachlorotétramine restent incolores et parfaitement transparents; mais ils ne tardent pas à brunir et à devenir opaques, dès qu'il sont exposés à l'air, par suite de l'altération rapide du corps sous l'action de l'humidité (microphotographies 6 et 7. Planche I).

Contrairement à ce qu'a indiqué Schäperkötter, la tétrachlorotétramine ne se transforme pas à la température ordinaire en un produit insoluble dans le benzène. Des échantillons que je conserve en tubes scellés depuis plus de trois ans, n'ont en effet subi jusqu'à présent aucune altération, et je n'ai de même constaté aucune transformation de la tétrachlorotétramine en chauffant sa solution dans le benzène pendant 10 heures à l'ébullition.

3° *Action de la chaleur : transformation en phospham et en pentanitrure de phosphore.* — Sous l'action de la chaleur, la tétrachlorotétramine commence à se décomposer

entre 150° et 170°, ce que marque un dégagement d'acide chlorhydrique. Si l'on opère sous une pression réduite de quelques centièmes de millimètre de mercure, et de manière à pouvoir recueillir les gaz issus de la transformation, on trouve que le volume de gaz dégagé correspond toujours sensiblement à deux molécules d'acide chlorhydrique par molécule de tétrachlorotétramine, et le tableau suivant donne une idée de la vitesse de la transformation à 170° :

Durée de chauffage.	20 min.	1 h.	4 h.	25 h.	180 h.
Nb. mol. ClH dégagé					
par mol. chlora-					
mine.	0 mol. 6	1 mol. 2	1 mol. 5	1 mol. 8	1 mol. 9

Comme par ailleurs la tétrachlorotétramine se décompose complètement pendant le chauffage, ces résultats montrent qu'elle doit se transformer suivant l'équation :



Ce nouveau composé $P^4N^4Cl^2(NH)^2(NH^2)^2$ qui est un corps blanc, amorphe, insoluble dans tous les solvants usuels, se décompose lui-même dès 200°, et l'on observe à nouveau un dégagement d'acide chlorhydrique qui se poursuit au fur et à mesure que l'on élève la température. Cependant, à 230°, la quantité totale de gaz recueilli ne correspond encore qu'à 2 mol. 3 d'acide par molécule de chloramine initiale. Le dégagement gazeux cesse brusquement quand on atteint 300° pour ne reprendre qu'au-dessus de 500°, et il se produit à la place, entre 300° et 500°, un sublimé de chlorure d'ammonium. En continuant le chauffage jusqu'à 700°, j'ai obtenu finalement un produit dont la composition était voisine de $P^3N^5, 0,3HCl$ (trouvé : $P = 52,7$; $N = 37,2$; $Cl = 6,4$; $N : P : Cl = 5,0 : 3,2 : 0,3$). Au-dessus de 700°, il y a dégagement d'azote et formation d'un sublimé rouge, qui est du paranitride de phosphore (PN)ⁿ.

L'interprétation la plus simple à donner aux phénomènes observés me paraît être la suivante. Au-dessus de 200°, le

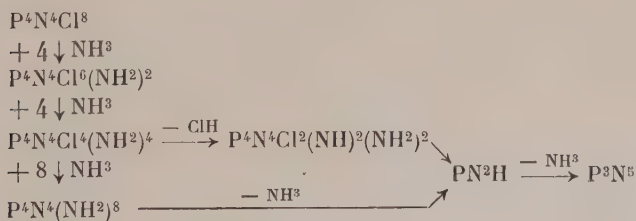
composé intermédiaire $\text{P}^4\text{N}^4\text{Cl}^2(\text{NH})^2(\text{NH}_2)^2$ doit d'abord se transformer en phospham suivant la réaction :



Puis le phospham formé commence à se décomposer à partir de 300° en donnant du pentanitrure de phosphore et de l'ammoniac, alors que la transformation primaire qui conduit au phospham n'est pas encore terminée, et la superposition de ces deux réactions se traduit par la formation observée de chlorure d'ammonium.

Il convient d'ailleurs de noter que si l'on chauffe l'imidure intermédiaire $P^4N^4Cl_2(NH)_2(NH^2)_2$ dans un courant d'ammoniac de manière à empêcher la décomposition secondaire du phospham, on obtient bien ainsi vers 450°, en accord avec l'interprétation proposée, un produit dont la composition correspond sensiblement à celle du phospham (calculé : P = 51,7, N = 46,7 ; trouvé : P = 50,4, N = 44,3, Cl = 3,5 ; P : N : Cl = 1,00 : 1,05 : 0,06).

En tenant compte des résultats obtenus par Moureu et Rocquet (15), on voit que la transformation du chlorure de phosphonitrile tétramère en pentanitrure de phosphore par l'intermédiaire des dérivés aminés peut résulter de l'une ou l'autre des deux séries de réactions que traduit le schéma suivant :



et j'ai constaté que cette transformation peut être réalisée directement en chauffant progressivement le chlorure dans un courant d'ammoniac jusqu'à 825°-850°. Cette nouvelle méthode de préparation du pentanitride de phosphore est

tout à fait analogue à celle déjà indiquée (p. 36) à partir du chlorure de phosphonitrile trimère, mais dans le cas du chlorure de phosphonitrile tétramère le rendement est bien meilleur (88 o/o au lieu de 50 o/o), parce que les produits intermédiaires sont beaucoup moins volatils. Voici, à titre d'exemple, les valeurs analytiques trouvées pour un échantillon de pentanitruure de phosphore obtenu par ce procédé : calculé : $P = 57,1$, $N = 42,9$; trouvé : $P = 58,6$, $N = 42,3$.

4^e Hydrolyse : Transformation en acide tétramétaphosphimique. — Abandonnée dans l'air, la tétrachlorotétramine fixe très rapidement une quantité importante d'eau pour

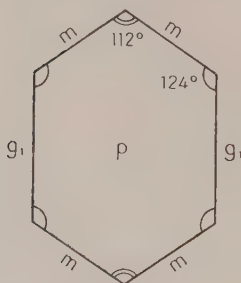


Fig. 10.

donner un hydrate insoluble dans les solvants organiques et qui se décompose ensuite en dégageant de l'acide chlorhydrique. La formation de cet hydrate s'observe facilement si l'on traite la tétrachlorotétramine par une petite quantité d'eau. On constate en effet que la tétrachlorotétramine se dissout complètement en quelques minutes, mais au fur et à

mesure que la dissolution s'effectue, on voit cristalliser un nouveau composé qui est l'hydrate en question. Il se présente sous forme de petits prismes orthorhombiques reposant sur leur face p . Ces prismes sont limités latéralement par des faces m et g_1 ; angles des faces mesurés au microscope $mm = 112^\circ$, $mg_1 = 124^\circ$ (fig. 10). Toutes les faces sont également bien développées. L'hydrate, aussitôt formé, commence déjà à s'hydrolyser avec mise en liberté d'acide chlorhydrique, et l'on obtient finalement du tétramétaphosphimate acide d'ammonium qui précipite. La décomposition de la tétrachlorotétramine est complètement terminée au

bout d'une vingtaine d'heures, et la réaction d'hydrolyse s'effectue très simplement suivant le schéma :



Si l'on agite une solution du chlorure de phosphonitrile tétramère avec une solution aqueuse d'ammoniaque, on constate que les chloramines $\text{P}^4\text{N}^4\text{Cl}^6(\text{NH}^2)^2$ et $\text{P}^4\text{N}^4\text{Cl}^4(\text{NH}^2)^4$ prennent d'abord successivement naissance, puis que la tétrachlorotétramine s'hydrolyse ensuite directement en acide tétramétaphosphimique, au lieu de continuer à réagir avec l'ammoniaque. On peut en déduire que la vitesse d'ammonolyse de la tétrachlorotétramine est certainement beaucoup plus petite que sa vitesse d'hydrolyse et qu'il doit en être probablement de même pour tous les autres dérivés plus aminés du chlorure de phosphonitrile tétramère, alors que les dérivés moins aminés ont, au contraire, une vitesse d'hydrolyse plus petite que leur vitesse d'ammonolyse.

IV. — Existence de l'heptachloromonoamine $\text{P}^4\text{N}^4\text{Cl}^7\text{NH}^2$ et de la pentachlorotriamine $\text{P}^4\text{N}^4\text{Cl}^5(\text{NH}^2)^3$.

Pour discuter le problème de l'existence de ces deux chloramines, j'ai été amené à entreprendre une étude systématique des diagrammes de fusion des différents mélanges binaires formés par l'hexachlorodiamine, la tétrachlorotétramine et le chlorure de phosphonitrile tétramère. Ce sont les résultats de cette étude que je vais tout d'abord exposer.

Etude thermique des systèmes binaires formés par les chlorures de phosphonitrile et leurs dérivés aminés. — Cette étude a été effectuée comme celle du système $\text{P}^3\text{N}^3\text{Cl}^6$ — $\text{P}^3\text{N}^3\text{Cl}^4(\text{NH}^2)^2$ (voir p. 29). Chacun des diagrammes obtenus ne présente qu'un seul point eutectique, ce qui prouve qu'il n'existe aucun composé d'addition stable. Le point d'eutexie se confond d'ailleurs pratiquement dans

certains cas avec le point de fusion du constituant le plus fusible. Les deux premières colonnes du tableau III indiquent quelles sont, pour chaque système, la nature des constituants et leur température de fusion, et l'on trouvera,

TABLEAU III

Constituants	P. F. des constituants	P. F. de l'eutectique	Composition de l'eutectique	Figure
$P^3N^3Cl^6$ $P^3N^3Cl^4 (NH^2)^2$.	113°5 165	111,5-112°	95 o/o environ 5 »	11
$P^4N^4Cl^8$ $P^3N^3Cl^4 (NH^2)^2$.	124 165	122	97 à 98 o/o 3 à 2 »	12
$P^3N^3Cl^6$ $P^4N^4Cl^6 (NH^2)^2$.	113,5 218	112	97 à 98 » 3 à 2 »	13
$P^4N^4Cl^8$ $P^4N^4Cl^6 (NH^2)^2$.	124 218	124	100 o/o environ 0 »	14
$P^3N^3Cl^6$ $P^4N^4Cl^4 (NH^2)^4$.	113,5 163,5	113,5	100 » 0 »	15
$P^4N^4Cl^8$ $P^4N^4Cl^4 (NH^2)^4$.	124 163,5	124	100 » 0 »	16
$P^3N^3Cl^4 (NH^2)^2$. $P^4N^4Cl^6 (NH^2)^2$.	165 218	148	75 à 80 o/o 25 à 20 »	17
$P^3N^3Cl^4 (NH^2)^2$. $P^4N^4Cl^4 (NH^2)^4$.	165 163,5	129,5	40 à 50 » 60 à 50 »	18
$P^4N^4Cl^6 (NH^2)^2$. $P^4N^4Cl^4 (NH^2)^4$.	218 163,5	154-157	5 à 15 » 95 à 85 »	—
$P^3N^3Cl^6$ $P^4N^4Cl^8$	113,5 124	83-83,5	65 à 70 » 35 à 30 »	19

dans les troisième et quatrième colonnes de ce tableau, la température de fusion du mélange eutectique correspondant, ainsi que sa composition exprimée par le nombre de molécules de chacun des constituants dans 100 molécules du mélange.

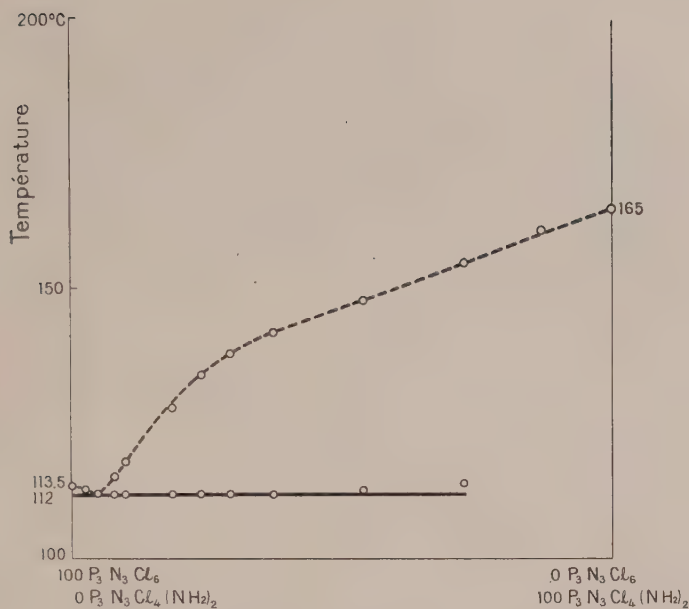


Fig. 11. — Système binaire $P_3N_3Cl_6 - P_3N_3Cl_4(NH_2)_2$.

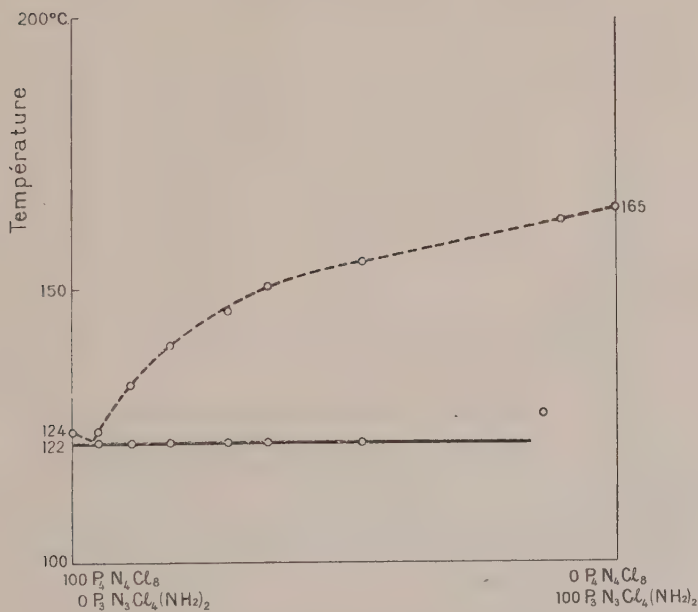


Fig. 12. — Système binaire $P_4N_4Cl_8 - P_3N_3Cl_4(NH_2)_2$.

L'examen des diagrammes (fig. 11 à 19) montre que la solubilité mutuelle de deux dérivés ne dépend pas de leur degré de polymérisation ; mais qu'elle est en relation avec leur « degré de substitution » que l'on peut définir comme le rapport du nombre des atomes de chlore qui ont été substitués dans la molécule de chlorure de phosphonitrile au

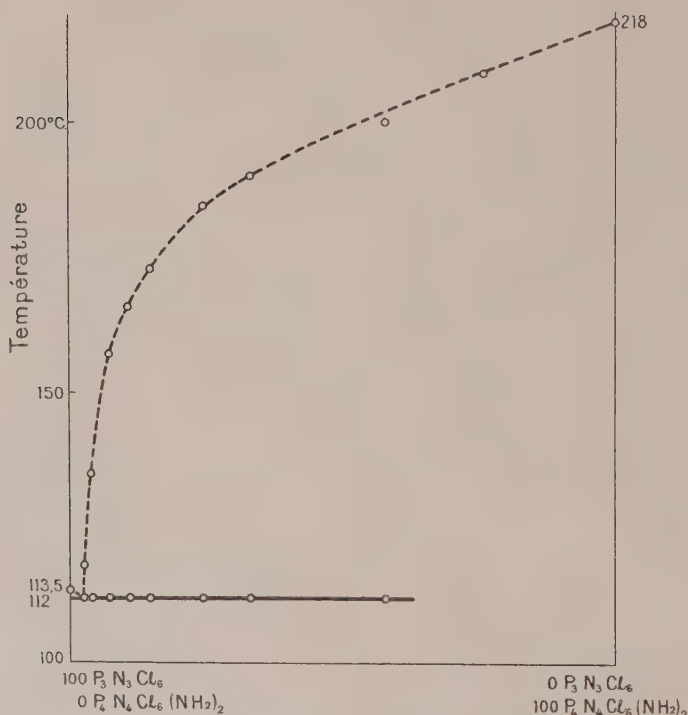


Fig. 13. — Système binaire $P_3N_3Cl_6$ — $P_4N_4Cl_6(NH_2)_2$.

nombre total des atomes de chlore qui existent dans cette molécule. On voit alors que la solubilité d'un terme dans un autre est d'autant plus grande que la différence entre leurs degrés de substitution est plus petite.

Je n'ai pu déterminer le diagramme de fusion du système $P^4N^4Cl^6(NH^2)^2 - P^4N^4Cl^4(NH^2)^4$. Au-dessus de 165° , la tétrachlorotétramine se décompose en effet trop rapidement en un produit infusible, pour que l'on puisse observer d'autre

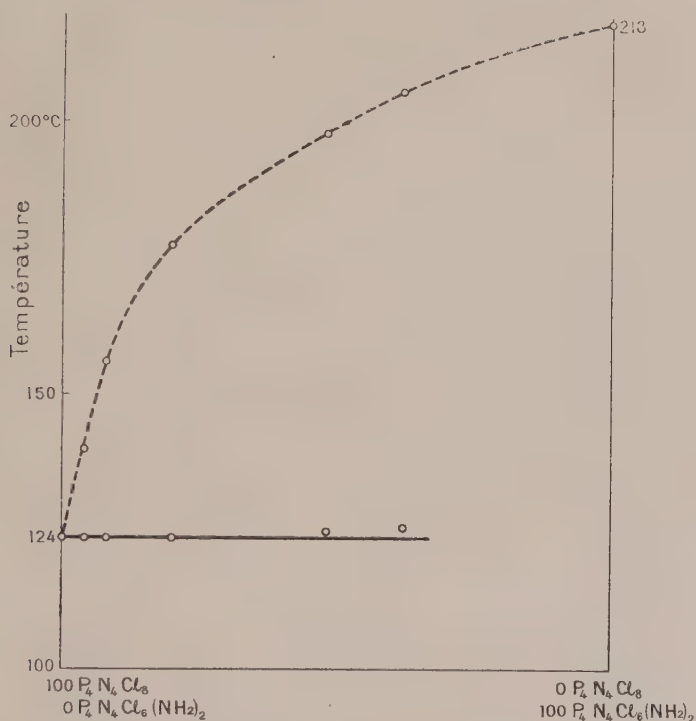


Fig. 14. — Système binaire $P_4N_4Cl_8 - P_4N_4Cl_6(NH_2)_2$.

fusion que celle de l'hexachlorodiamine, dès qu'un mélange contient plus de 20 o/o de ce corps.

Quant aux mélanges ternaires $P^4N^4Cl^8 - P^4N^4Cl^6(NH^2)^2 - P^4N^4Cl^4(NH^2)^4$ ils ne sont pas fusibles au-dessous de 124° , température de fusion du chlorure de phosphonitrile tétramère.

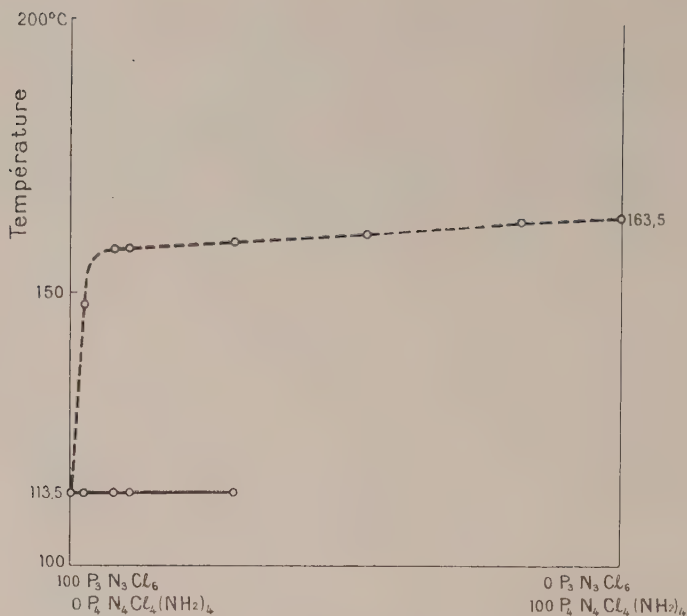


Fig. 15. — Système binaire $P_3N_3Cl_6 - P_4N_4Cl_4(NH_2)_4$.

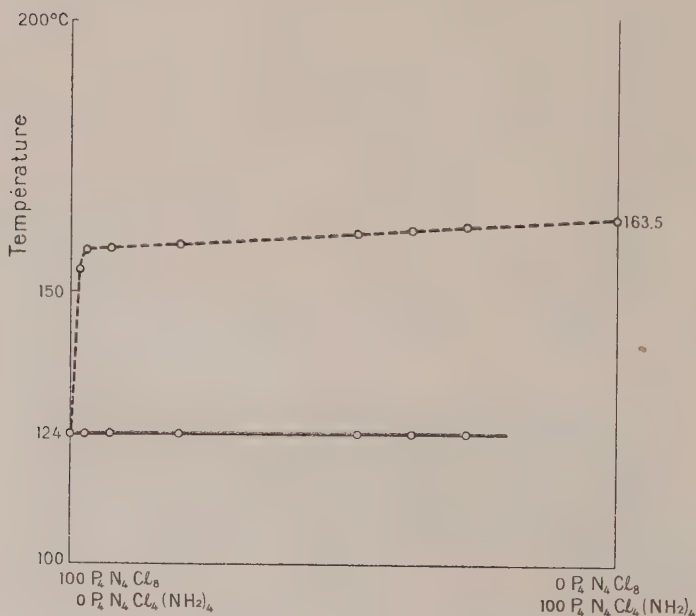


Fig. 16. — Système binaire $P_4N_4Cl_8 - P_4N_4Cl_4(NH_2)_4$.

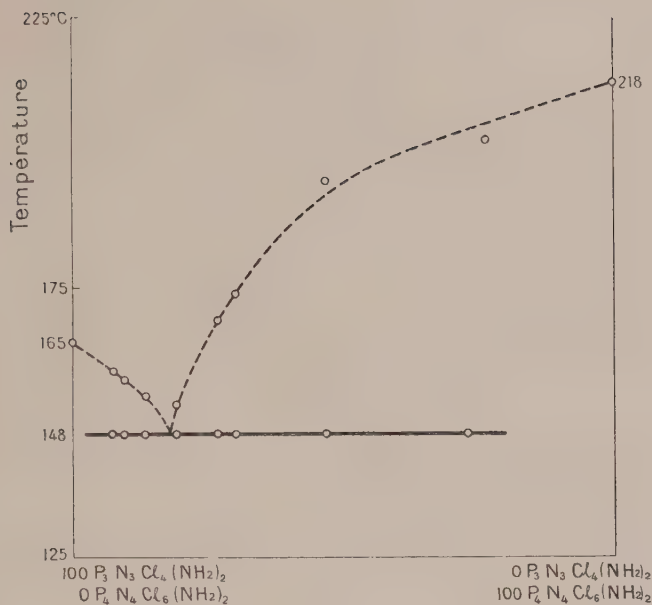


Fig. 17. — Système binaire $P_3N_3Cl_6(NH_2)_2 - P_4N_4Cl_6(NH_2)_2$.

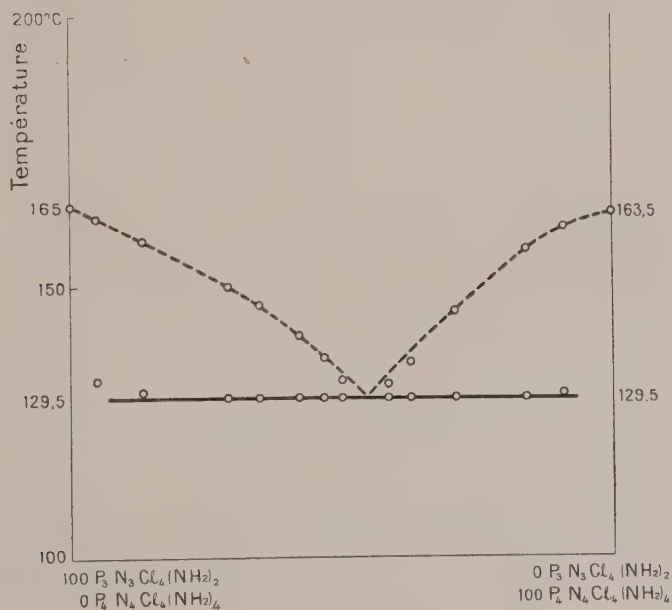


Fig. 18. — Système binaire $P_3N_3Cl_4(NH_2)_2 - P_4N_4Cl_4(NH_2)_4$.

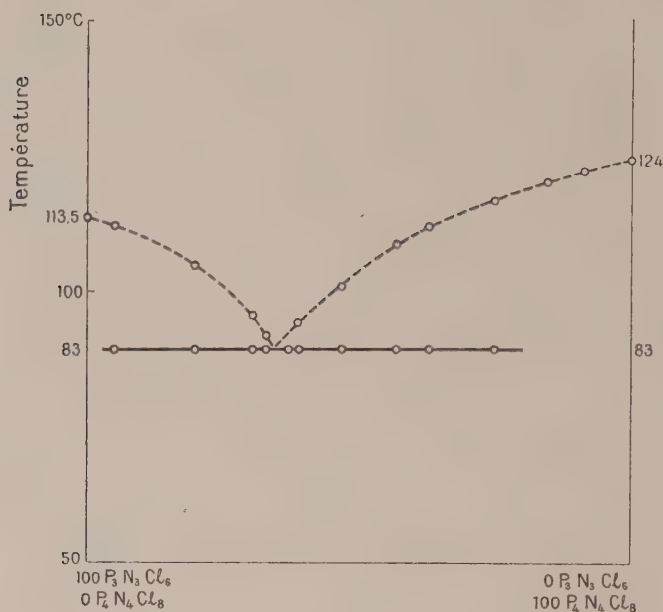


Fig. 19. — Système binaire $P_3N_3Cl_6 - P_4N_4Cl_8$.

Existence de l'heptachloromonoamine $P^4N^4Cl^7NH^2$. — J'ai signalé plus haut (p. 52) que, par action de l'ammoniac sur le chlorure de phosphonitrile tétramère, il se formait tout d'abord une chloramine A soluble dans l'essence de pétrole. Je n'ai pas isolé cette chloramine. Elle ne se trouve en effet qu'en petite proportion dans le mélange obtenu et comme sa solubilité est par ailleurs très voisine de celle du chlorure tétramère, le rendement de sa préparation serait certainement encore plus faible que celui de l'hexachlorodiamine qui est déjà inférieur à 10 o/o. Nous allons voir cependant que l'existence de la chloramine A ne peut faire l'objet d'aucun doute.

En effet, le produit qui se dissout, quand on traite par l'essence de pétrole le mélange résultant de l'action de l'ammo-

niac sur le chlorure tétramère, commence à fondre à 70° : ce ne peut donc pas être du chlorure de phosphonitrile tétramère pur, lequel fond à 124° , et d'autre part, comme le système ternaire $P^4N^4Cl^8 - P^4N^4Cl^6(NH^2)^2 - P^4N^4Cl^4(NH^2)^4$ n'est pas fusible non plus au-dessous de 124° l'abaissement du point de fusion ne peut être attribué ni à la diamine ni à la tétramine qui sont d'ailleurs insolubles dans l'essence de pétrole. Il faut bien alors qu'il existe, à côté de ces deux chloramines, un troisième dérivé et ce dérivé est le composé que j'ai désigné sous le nom de chloramine A.

Tout indique d'ailleurs que la chloramine A doit correspondre à un dérivé moins substitué que l'hexachlorodiamine. Dans la réaction de l'ammoniac sur le chlorure de phosphonitrile tétramère, elle apparaît avant cette diamine ; elle est beaucoup plus soluble qu'elle dans tous les solvants organiques, et elle produit un abaissement beaucoup plus important du point de fusion du chlorure. L'heptachloro-monoamine $P^4N^4Cl^7NH^2$ étant la seule chloramine intermédiaire possible entre le chlorure et sa diamine, il en résulte que la chloramine A doit être très vraisemblablement cette monoamine.

Il est intéressant de remarquer ici que la chloramine A présente, comme la monoamine trimère $P^3N^3Cl^5NH^2$, une très grande sensibilité à l'action de l'humidité, sensibilité qui se traduit par un dégagement immédiat d'acide chlorhydrique, alors que la diamine trimère $P^3N^3Cl^4(NH^2)^2$, ainsi que la diamine tétramère $P^4N^4Cl^6(NH^2)^2$, ne sont attaquées par l'eau que beaucoup plus lentement.

Existence de la pentachlorotriamine $P^4N^4Cl^5(NH^2)^3$. — Pour discuter le problème de l'existence de cette triamine, nous allons revenir maintenant à l'étude du résidu insoluble qui provient du traitement par l'essence de pétrole du produit résultant de l'action de l'ammoniac sur le chlorure de phosphonitrile tétramère. Jusqu'ici nous avons considéré ce

résidu comme étant uniquement un mélange de diamine et de tétramine. Mais étant donné qu'il commence à fondre à 130° alors que la température de fusion du mélange eutectique correspondant au système binaire $P^4N^4Cl^6(NH^3)^2$ — $P^4N^4Cl^4(NH^3)^4$ n'est certainement pas inférieure à 155°, nous devons admettre qu'il renferme de plus, un ou plusieurs autres constituants.

L'existence d'un troisième constituant qui ne peut d'ailleurs être ni le chlorure tétramère ni sa monoamine, apparaît d'une manière encore plus évidente si l'on étudie d'un peu près les eaux-mères provenant de la purification de la diamine ou de la tétramine.

Dans le cas de l'hexachlorodiamine (voir p. 54), les mélanges extraits des eaux-mères fondent entre 155 et 207° sans subir de décomposition appréciable, alors que les mélanges binaires préparés à partir d'hexachlorodiamine et de tétrachlorotétramine pures sont pratiquement infusibles au-dessus de 165° par suite de la décomposition rapide de la tétrachlorotétramine sous l'action de la chaleur. D'autre part, si l'on examine au microscope les produits recueillis, on constate qu'ils ne présentent, à côté des cristaux typiques d'hexachlorodiamine, que très peu de formes caractéristiques de la tétrachlorotétramine, mais qu'ils renferment par contre d'autres cristaux. Ceux-ci sont des prismes obliques à base losange qui appartiennent au système monoclinique; les angles plans du losange de base sont égaux à 71° et à 109°; le plan vertical bissecteur de l'angle de 109°, est un plan de symétrie du cristal, et les directions d'extinction en lumière polarisée coïncident avec les diagonales de la face losange. J'avais tout d'abord supposé que ces prismes étaient également des cristaux d'hexachlorodiamine qui, on s'en souvient, sont aussi monocliniques. Mais, comme je n'ai jamais réussi à les reproduire en faisant cristalliser de l'hexachlorodiamine pure, je pense actuellement qu'ils doivent plutôt caractériser la chloramine à laquelle il convient d'attri-

buer l'abaissement du point de fusion des mélanges extraits des eaux-mères de l'hexachlorodiamine.

On observe ces mêmes prismes, à côté des cristaux de diamine et de tétramine, dans les mélanges, fondant entre 130° et 155°, que l'on extrait des eaux-mères de la tétrachlorotétramine, et l'expérience montre que leur proportion par rapport à la quantité de diamine augmente au fur et à mesure que l'on prolonge davantage l'action de l'ammoniac, tandis qu'elle diminue au contraire progressivement par rapport à la quantité de tétramine. Il semble donc que l'on puisse en conclure que la chloramine à laquelle correspondent ces prismes est un composé intermédiaire entre la diamine et la tétramine, c'est-à-dire par conséquent la pentachlorotriamine $P^4N^4Cl^5(NH^2)^3$.

L'étude de l'action directe de l'ammoniac sur les solutions éthérées de l'hexachlorodiamine et de la tétrachlorotétramine confirme d'ailleurs cette manière de voir. En effet, lorsque l'on part de la diamine, on observe, de la même manière qu'à partir du chlorure, la formation à côté de la tétramine d'une autre chloramine insoluble dans l'essence de pétrole, tandis que lorsque l'on part de la tétramine, on constate uniquement la formation de substances complètement insolubles dans tous les solvants.

On peut aussi remarquer que l'existence de la triamine permet de comprendre comment Schäperkötter a pu obtenir pour un produit fondant à 144° au lieu de 163°5 des valeurs analytiques voisines de celles requises pour la tétrachlorotétramine. Il est facile en effet de calculer, d'après les valeurs des rapports Cl : N et P : N obtenues par Schäperkötter, que le produit analysé par cet auteur pouvait très bien renfermer près de 30 o/o de triamine à côté de la tétramine.

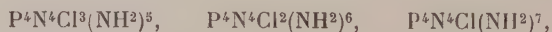
V. — Existence de dérivés plus aminés
que la tétrachlorotétramine.

L'action de l'ammoniac sur le chlorure de phosphonitrile tétramère ne se limite pas au remplacement de la moitié des atomes de chlore présents dans la molécule. Mais les substances dont on observe ensuite la formation sont complètement insolubles dans tous les solvants organiques, et elles précipitent mélangées au chlorure d'ammonium. Ce fait rend leur étude d'autant plus difficile qu'elles sont en outre très sensibles à l'action de l'humidité et qu'elles se décomposent très rapidement sous l'action de la chaleur.

Le produit final de la réaction, isolé récemment par H. Moureu et P. Rocquet (15), est l'amidure $P^4N^4(NH^2)^8$. Sa transformation sous l'action de l'eau en tétramétaphosphimate d'ammonium prouve sa structure tétramère et elle montre qu'on doit le regarder comme dérivant du chlorure tétramère par substitution des huit atomes de chlore suivant le schéma :



On peut évidemment prévoir l'existence, en dehors des chloramines déjà décrites, des trois autres chloramines intermédiaires :



mais, comme leur étude ne pourrait être entreprise avec efficacité qu'à partir de la tétramine, le manque de substance m'a obligé à interrompre ici mes recherches.

La substitution progressive des atomes de chlore de la molécule de chlorure de phosphonitrile tétramère par des groupements aminés et la transformation finale en amidure $P^4N^4(NH^2)^8$ démontrent qu'il ne se produit certainement

aucun phénomène de dépolymérisation de la molécule tétramère sous l'action de l'ammoniac.

Ce dernier point étant maintenant bien établi, nous allons voir dans la deuxième partie de ce travail quelles conclusions nous pouvons tirer de l'ensemble des résultats obtenus, ce qui nous permettra d'aborder la discussion du problème de la structure des chlorures de phosphonitrile.

DEUXIÈME PARTIE

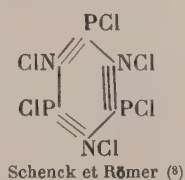
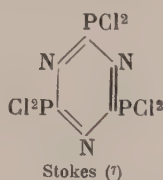
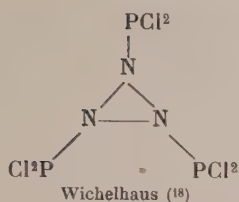
CHAPITRE PREMIER

CONSIDÉRATIONS GÉNÉRALES SUR LA CONSTITUTION DES CHLORURES DE PHOSPHONITRILE

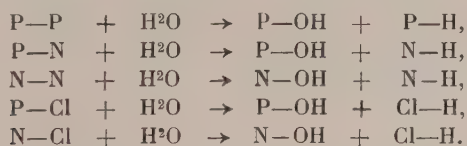
I. — Arrangement des atomes à l'intérieur des molécules de chlorures de phosphonitrile.

Preuves de l'existence de chaînes phosphore-azote.

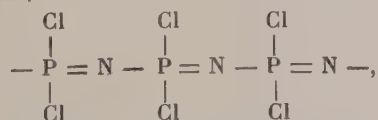
Si l'on cherche comment il est possible de représenter la structure d'une molécule de chlorure de phosphonitrile par une formule développée, il est facile de voir que l'on peut imaginer plusieurs schémas correspondant à des arrangements atomiques très différents. L'enchaînement entre les groupes PNCl_2 peut se trouver en effet réalisé dans la molécule aussi bien au moyen de liaisons phosphore-phosphore que de liaisons azote-azote ou phosphore-azote, et les atomes de chlore dans chaque groupe PNCl_2 peuvent de même être fixés indifféremment, ou bien tous les deux sur le même atome, phosphore ou azote, ou bien l'un sur l'atome de phosphore et l'autre sur celui d'azote. La grande variété des arrangements atomiques théoriquement possibles ressort d'ailleurs nettement de la diversité des formules qui ont été successivement proposées pour représenter les chlorures de phosphonitrile, et c'est ainsi, pour en donner un exemple, qu'il conviendrait, suivant les auteurs, d'attribuer au chlorure trimère l'une ou l'autre des structures ci-dessous :



Mais, maintenant que nous savons que le chlorure de phosphonitrile trimère finit par se transformer intégralement, sous l'action de l'eau, en acide phosphorique, acide chlorhydrique et ammoniac (voir p. 48, la décomposition de l'acide diimidotriphosphorique) il nous est permis d'écarter *a priori* toute structure qui, comme celles de Wichelhaus et de Schenck et Römer, ne renferme pas uniquement des liaisons P — N et P — Cl. On constate, en effet, en comparant les schémas d'hydrolyse qui correspondent à toutes les liaisons possibles entre des atomes de phosphore, de chlore et d'azote, que seules les liaisons P — N et P — Cl répondent à la condition de donner exclusivement naissance par hydrolyse à des liaisons P — OH, N — H et Cl — H :



Dans ces conditions, il est facile de voir que le seul type de structure possible pour les chlorures de phosphonitrile est celui dans lequel la liaison entre les différents groupes PNCI^2 se trouve assurée par l'enchaînement des atomes de phosphore aux atomes d'azote, les atomes de chlore étant obligatoirement liés deux par deux aux atomes de phosphore, suivant le schéma :



qui avait été déjà proposé autrefois par Stokes.

L'étude de la substitution des atomes de chlore par des groupements OH ou NH^2 fournit par ailleurs un nouvel argument en faveur de ce schéma. Si cette substitution s'effectue bien toujours progressivement, nous avons vu cependant que l'action de l'ammoniac sur les chlorures de phosphonitrile ne permet pratiquement de préparer que les chloramines provenant de la substitution d'un nombre pair d'atomes de chlore, et j'ai pu constater de même, sans vouloir développer autrement une étude qui s'annonçait comme tout à fait parallèle, que l'eau avait en cela une action tout à fait comparable à celle de l'ammoniac. Pour que la substitution d'un premier atome de chlore puisse ainsi avoir pour effet d'augmenter considérablement la mobilité d'un second atome qui ne tarde pas à être substitué à son tour, il faut que les atomes de chlore soient groupés deux par deux dans la molécule : or, pour des raisons de symétries évidentes, cette condition ne peut se trouver réalisée que si les deux atomes de chlore qui font la paire sont fixés tous les deux sur le même atome, de phosphore ou d'azote, et non pas alternativement l'un sur l'atome de phosphore et l'autre sur celui d'azote comme dans la formule préconisée récemment par Schenck et Römer.

II. — Etat électronique des molécules de chlorures de phosphonitrile.

Existence de cycles pour les polymères inférieurs de la série.

L'existence de chaînes à l'intérieur des molécules de chlorures de phosphonitrile conduit à penser qu'il peut y avoir lieu de diviser ces composés en deux classes principales, suivant que la chaîne est ouverte ou fermée. S'il est presque certain, à première vue, que les édifices de degré de polymérisation élevé que renferme le caoutchouc minéral pos-

sèdent une structure acyclique, il est assez difficile par contre de ranger *a priori* les termes inférieurs de la série, simplement d'après leurs propriétés, dans une classe plutôt que dans une autre, et en fait, on leur a attribué une structure, tantôt cyclique, tantôt acyclique. Nous allons voir que des considérations basées sur les états électroniques possibles pour les molécules de chlorures de phosphonitrile permettent d'apporter une solution à ce problème.

L'azote trivalent a toujours tendance, d'une manière générale, à s'entourer de la carapace de huit électrons que comporte au maximum la couche périphérique L de cet élément. Par contre, le phosphore pentavalent, dont les électrons superficiels sont situés dans la couche M, peut s'entourer d'une carapace, soit de huit, soit de dix électrons : dans le premier cas, l'élément ayant perdu un de ses électrons *s* est ionisé à l'état d'ions P^+ et les quatre liaisons covalentes proviennent de la combinaison des trois électrons *p* avec l'électron *s* restant ; dans le second cas, l'électron *s* est simplement excité au niveau *d* que comporte la couche M et les cinq liaisons covalentes sont dues à la combinaison des cinq électrons *s*, *p* et *d* ⁽¹⁾. Il en résulte alors naturellement pour le groupe élémentaire divalent $-PNC\ell^2-$ la possibilité de « résonner » entre deux états électroniques stables qui sont les suivants ⁽²⁾ :

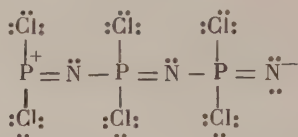


Dans ces conditions, si nous considérons une chaîne phosphonitrilée qui renferme un certain nombre de ces groupes élémentaires, et si nous supposons qu'elle possède

⁽¹⁾ Pour les détails de cette question des états électroniques à attribuer aux différents éléments, on pourra se reporter par exemple au mémoire fondamental de PAULING, *J. Amer. Chem. S.*, 53 (1931), 1367.

⁽²⁾ Chaque tiret représente une liaison covalente résultant du couplage de deux électrons.

une structure acyclique, il est facile de voir que la configuration qui correspond au schéma :

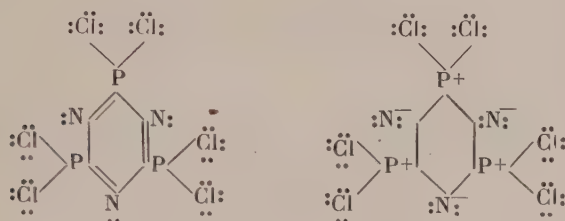


est certainement la plus stable que l'on puisse imaginer. C'est par conséquent celle qu'il convient d'attribuer aux termes hautement polymérisés dont la structure est vraisemblablement acyclique. Mais peut-on envisager également une telle configuration pour les termes inférieurs de la série ?

L'atome de phosphore chargé positivement et l'atome d'azote chargé négativement qui sont situés aux deux extrémités de la chaîne exercent dans leur voisinage une attraction électrostatique. Si, sous l'effet de cette attraction, un atome de phosphore et un atome d'azote porteurs de charges électriques de signes opposés peuvent arriver à se rapprocher à une distance suffisamment petite, il leur sera possible alors de mettre en commun deux des électrons primitivement couplés sur l'azote, et il en résultera la formation d'une nouvelle liaison P — N. Cette nouvelle liaison, suivant les cas, pourra correspondre, ou bien à l'enchaînement de deux molécules différentes suivant un processus de polymérisation, ou bien à la simple fermeture d'une chaîne suivant un processus de cyclisation, à la seule condition que la transformation réalisée entraîne une diminution de l'énergie libre du système. Etant donnée l'existence dans le caoutchouc minéral de polymères très élevés, on peut affirmer que cette condition est certainement vérifiée dans le cas où il y a polymérisation. Comme il est par ailleurs assez vraisemblable que ce phénomène de polymérisation ne doive nécessiter qu'une énergie d'activation relativement faible, on peut en conclure qu'aucun terme acyclique faiblement polymérisé ne saurait être stable à basse température.

Si nous envisageons, au contraire, l'hypothèse d'une struc-

ture cyclique pour les termes inférieurs de la série, il est facile de voir que chaque terme peut alors résonner entre les deux états électroniques qui correspondent aux configurations :



états qui sont parfaitement saturés. Dans ces conditions, toute transformation ultérieure vers des formes d'un degré de polymérisation plus élevé sera subordonnée à l'ouverture préalable du cycle. Elle nécessitera par conséquent l'apport d'une certaine énergie d'activation. Celle-ci sans être nécessairement égale à l'énergie de rupture d'une liaison P — N de la chaîne ouverte, pourra néanmoins être suffisante dans certains cas pour que le composé soit relativement stable.

La conclusion que nous pouvons alors en tirer est que tous les termes inférieurs de la série qui ont pu être isolés depuis le trimère jusqu'à l'heptamère doivent avoir une structure cyclique. L'expérience montre d'ailleurs que leur polymérisation exige certainement une énergie d'activation assez importante. Il est en effet possible, à condition de prendre certaines précautions et d'éviter en particulier l'action des rayons violets et ultra-violets, d'arriver à les chauffer jusqu'aux environs de 300° sans qu'il y ait formation de caoutchouc minéral.

Il convient enfin de signaler que, dans le cas particulier du chlorure de phosphonitrile tétramère, l'étude aux rayons X, comme je le montrerai ailleurs, apporte la preuve que ce corps possède bien en réalité une structure cyclique, et cet accord de la théorie avec l'expérience ajoute évidemment à la force du raisonnement relativement aux autres termes.

CHAPITRE II

DÉTERMINATION DE LA STRUCTURE STÉRÉOCHIMIQUE DES CHLORURES DE PHOSPHONITRILE : PRINCIPE DE LA MÉTHODE ET APPLICATION AU CAS DES CHLORURES DE PHOSPHONITRILE DIMÈRE ET TRIMÈRE

On dispose actuellement, pour étudier la structure stéréochimique des édifices — ions et molécules — formés par les atomes, d'un certain nombre de méthodes physico-chimiques. Mais on doit malheureusement reconnaître que ces méthodes deviennent généralement d'une utilisation délicate et qu'elles conduisent à des résultats qui sont loin d'être des plus sûrs dès que l'édifice se trouve être un peu compliqué. Considérons par exemple le cas du chlorure trimère $P^3N^3Cl^6$. Ce terme est certainement de beaucoup le plus simple de la série des chlorures de phosphonitrile. Cependant, si l'on veut étudier la symétrie de sa molécule au moyen du spectre Raman, le calcul montre immédiatement que l'on doit déjà s'attendre à observer un nombre de raies compris entre 12 et 30, et il est bien évident que l'on peut toujours craindre expérimentalement une erreur de quelques unités dans le dénombrement d'une aussi grande quantité de raies. De même, on se heurte à de grandes difficultés si l'on cherche à déterminer la distribution des atomes dans le cristal au moyen des rayons X : il résulte en effet d'un important travail de Jaeger et Beintema (19) que le nombre des paramètres indépendants à déterminer ne doit certainement pas être alors inférieur à 19 ; et l'on sait que la discussion des don-

nées roentgénographiques a pu déjà donner lieu à des interprétations notablement différentes dans des cas relativement plus simples, tel que celui du benzène pour lequel plusieurs structures ont été successivement proposées.

Je me suis alors demandé s'il ne serait pas possible de déterminer approximativement la structure stéréochimique d'un édifice complexe quelconque en utilisant d'une part les données que nous possédons actuellement sur les interactions entre atomes liés et entre atomes non liés, et en tenant compte d'autre part de la théorie des valences dirigées de Slater et Pauling. En m'orientant dans cette voie nouvelle, j'ai effectivement réussi à mettre au point une méthode très générale, permettant de calculer l'arrangement des atomes à l'intérieur, non seulement de l'ion ou de la molécule, mais aussi du cristal.

Dans ce chapitre, je rappellerai tout d'abord les quelques notions fondamentales qui m'ont servi de point de départ. J'exposerai ensuite les considérations très simples sur lesquelles je me suis appuyé pour développer mon raisonnement et qui sont à la base même de ma méthode. Je montrerai enfin comment l'application de cette méthode m'a permis de résoudre le problème de la structure des chlorures de phosphonitrile dimère et trimère, me réservant d'étudier ailleurs le cas des autres polymères de la série.

I. — Rappel de quelques données fondamentales sur les phénomènes d'interaction entre atomes liés et entre atomes non liés.

1° *Nature des forces d'interaction. Forme du potentiel.*

— D'une manière générale, deux atomes exercent l'un sur l'autre une certaine force de répulsion qui n'est autre que la résistance qu'oppose la matière à se laisser indéfiniment comprimer. A cette force de répulsion qui est naturellement

prépondérante pour les très faibles distances interatomiques, se superposent un certain nombre de forces d'attraction qui prennent au contraire une grande importance dès que la distance interatomique se trouve être de l'ordre de quelques angströms. Ces forces d'attraction comprennent tout d'abord un ensemble de forces qui peuvent s'exercer indifféremment aussi bien entre des atomes liés qu'entre des atomes non liés et que l'on désigne habituellement sous le nom de forces de Van der Waals parce que ce sont elles qui, en agissant entre des atomes appartenant à des molécules différentes, sont responsables de la déviation de la loi de compressibilité des gaz par rapport à la loi de Mariotte, ainsi que de la cohésion des liquides et des cristaux dits à « structure moléculaire ». A ces forces de Van der Waals se superposent, quand les deux atomes sont liés l'un à l'autre, les forces de liaison chimique. Si la liaison est du type ionique, les atomes étant porteurs de charges électriques de signes contraires, la force d'attraction est d'origine électrostatique. Si la liaison est du type covalent, la force d'attraction résulte, comme l'ont montré Heitler et London (20), d'un couplage qui se traduit par la mise en commun, entre les deux atomes, d'une ou plusieurs paires d'électrons.

Les forces de liaison chimique sont en général beaucoup plus fortes que les forces de Van der Waals. Il en résulte que la variation de l'énergie d'interaction entre deux atomes, en fonction de leur distance interatomique, présente d'habitude une allure assez différente, comme le montrent schématiquement les courbes de la figure 20, suivant que les atomes ne sont pas liés chimiquement l'un à l'autre (courbe 1), ou suivant qu'il existe entre eux une liaison (courbe 2). La distance normale d'équilibre entre les atomes est évidemment celle qui correspond dans chaque cas à l'énergie d'interaction minimum, par conséquent au minimum de la courbe. On voit sur la figure que cette distance est beaucoup plus petite quand il y a liaison que quand il n'y a pas liaison, et que

l'énergie d'interaction qui lui correspond est environ dix fois plus grande dans le premier cas que dans le second. Pour deux atomes qui ne sont pas liés l'un à l'autre, la distance normale d'équilibre est dite « distance d'action minimum » $d_{a_{\min}}$. Si les atomes sont liés, cette distance est dite « distance normale de liaison » d_l , distance qui dépend d'ailleurs de la nature exacte de la liaison existant entre les atomes et dont

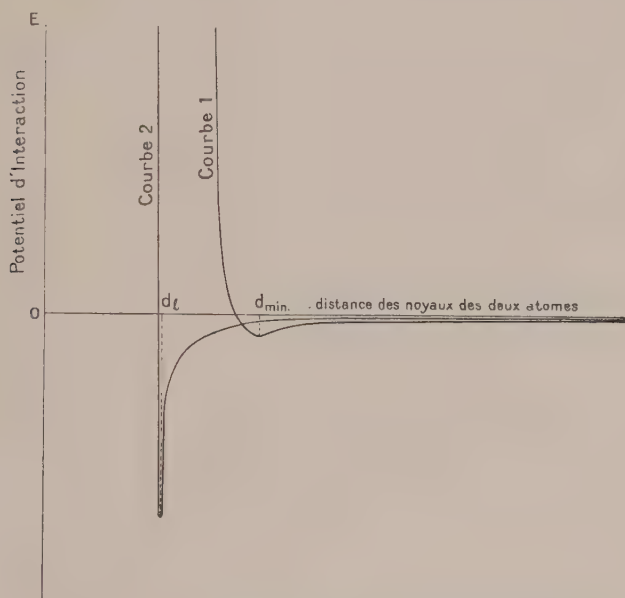


Fig. 20. — Forme de la courbe du potentiel d'interaction de deux atomes en fonction de la distance interatomique.
 Courbe 1. — Cas où les 2 atomes ne sont pas liés l'un à l'autre,
 Courbe 2. — Cas où il existe une liaison entre les 2 atomes,

la grandeur se trouve être légèrement différente suivant que la liaison est de type ionique ou covalent et suivant qu'elle est simple ou multiple.

Deux atomes liés par une liaison covalente ne peuvent se trouver qu'à une distance toujours très voisine de leur distance normale de liaison. La liaison covalente correspon-

dant à un échange d'électrons entre les deux atomes, on conçoit, en effet, facilement qu'un tel échange ne saurait être possible entre des atomes éloignés, et l'expérience montre, par l'étude en particulier des spectres de bande, qu'il suffit en réalité d'écarter très peu l'un de l'autre, les deux atomes, pour rompre la liaison — ce qui est en relation avec l'existence d'un minimum très aigu de la courbe qui représente l'énergie d'interaction.

Par contre, la distance réelle d'équilibre entre deux atomes non liés ne peut être égale à la distance d'action minimum que d'une manière tout à fait exceptionnelle. Il est, tout d'abord, bien évident que deux atomes pris au hasard dans un assemblage quelconque ne seront généralement pas voisins et qu'ils se trouveront ainsi le plus souvent à une distance forcément supérieure à leur distance d'action minimum. Ces atomes exerceront alors l'un sur l'autre une force d'attraction, laquelle d'ailleurs ne pourra être importante que si les atomes ne sont pas par trop éloignés. Mais comme il faut, pour qu'il y ait équilibre, que les forces d'attraction soient compensées par des forces de répulsion, il s'ensuit d'autre part que les atomes voisins dans le système devront, eux au contraire, se trouver à des distances presque toujours inférieures à leurs distances d'action minimum.

Il existe de plus, dans le cas où deux atomes non liés, en contact, sont liés chacun à un troisième, une autre raison pour que ces atomes ne puissent se trouver à leur distance d'action minimum. Cette raison est, comme nous allons le voir, une conséquence directe de la théorie des valences dirigées.

2° *Théorie des valences dirigées. Distances d'équilibre entre deux atomes non liés dans le cas où ils se trouvent liés à un troisième.* — A la suite de travaux théoriques sur la nature de la liaison covalente, Slater et Pauling (21) sont arrivés à la conclusion que si un atome A se trouve lié par des liaisons covalentes à plusieurs autres atomes B dans une

molécule ou dans un ion, l'énergie d'interaction entre l'atome A et chacun des atomes B doit varier suivant l'orientation des atomes B autour de l'atome A. C'est-à-dire qu'il doit exister pour chaque atome en combinaison des directions privilégiées pour lesquelles les énergies d'interaction de cet atome avec tous les autres atomes qui lui sont directement liés sont minima. L'ensemble des résultats auxquels sont parvenus Slater et Pauling constitue ce que l'on appelle la théorie des valences dirigées : les différents angles de valence correspondant dans chaque cas aux directions privilégiées sont dits les « angles normaux de valence ». La grandeur de ces angles dépend de l'état électronique de l'atome A et du nombre d'atomes B qui lui sont liés. Le calcul montre que quand l'atome A est lié aux atomes B uniquement par des électrons p , ce qui est le cas par exemple des atomes d'oxygène et d'azote dans les molécules H^2O et NH^3 , l'angle normal de valence est toujours l'angle de 90° . Quand la liaison résulte de la combinaison d'électrons s et p , l'angle normal de valence peut être soit l'angle de 180° si l'atome A est dicoordonné — cas du carbone dans la molécule CO^2 ; soit l'angle de 120° si l'atome A est tricoordonné — cas de l'azote dans l'ion NO^3 ; soit l'angle tétraédrique voisin de 110° si l'atome A est tétracoordonné — cas du carbone dans la molécule CH^4 .

Supposons les atomes B, qui sont liés dans un édifice à un atome A, disposés de telle manière que les distances de liaison soient exactement égales aux distances normales de liaison covalente et les angles de valence aux angles normaux de valence. Les distances des atomes B entre eux sont alors complètement déterminées. Mais ces distances ne seront généralement pas égales aux distances d'action minimum correspondantes. Chacun des atomes B va donc se trouver soumis de la part des autres à des forces d'attraction ou de répulsion dont la résultante sera une certaine force $\vec{F}$. Nous allons chercher quelle déformation doit subir

sous l'action des forces $\vec{F}$ le système ainsi constitué par l'atome A et les atomes B, pour arriver à être en équilibre. La force $\vec{F}$ qui est appliquée sur chaque atome B peut se décomposer suivant la direction de liaison covalente AB et suivant une direction perpendiculaire, en deux forces $\vec{R}$ et $\vec{G}$ (fig. 21). Les forces $\vec{R}$ se superposant aux forces de liaison

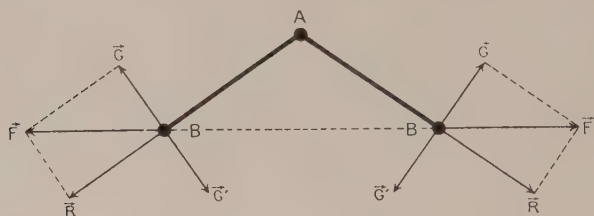


Fig. 21.

existant entre les atomes A et B, les déformations produites par ces forces d'après ce que nous avons vu plus haut resteront en général suffisamment faibles pour qu'il nous soit permis de les négliger dans l'approximation qui nous intéresse, à moins toutefois que les forces $\vec{R}$ ne soient d'un ordre de grandeur tel qu'elles rendent impossibles l'existence même de la liaison AB. Les seules déformations que nous ayons pratiquement à considérer sont donc les déviations angulaires qui peuvent être produites par les forces $\vec{G}$, et l'état final du système est alors déterminé par la condition qu'il y ait équilibre entre ces forces $\vec{G}$ et les forces $\vec{G}'$ qui leur sont directement opposées et qui représentent la réaction du système aux déflexions subies par les angles de valence. Les forces $\vec{G}$ sont en général assez petites par suite de la grandeur des angles de valence qui est presque toujours supérieure à 90° , et des raisons de symétrie peuvent de plus intervenir pour en diminuer encore la valeur; il peut même arriver que les forces $\vec{G}$ soient identiquement nulles, ce qui sera le

cas par exemple chaque fois qu'un atome A se trouvera lié par des électrons s et p à des atomes B identiques. Les forces $\vec{G}$ augmentent au contraire assez rapidement avec les déviations angulaires. Il en résulte que les déflexions des angles de valence seront le plus souvent assez faibles, et l'expérience montre que, dans un édifice où plus de deux atomes B sont liés à un atome A, les angles de valence peuvent fort bien avoir des valeurs normales ou presque normales alors que les atomes B se trouvent à des distances très différentes de leurs distances d'action minimum.

3° *Rayons d'action minimum et rayons de liaison.* — Il est actuellement permis, à la suite d'un très grand nombre de mesures effectuées par divers auteurs, de considérer comme un fait acquis que la grandeur des distances normales d'équilibre entre atomes est pratiquement indépendante de la nature des combinaisons dans lesquelles les atomes se trouvent engagés et que cette grandeur présente de plus un caractère d'additivité. C'est-à-dire que la distance normale d'équilibre qui correspond à un certain type d'interaction entre deux atomes quelconques se trouve être toujours sensiblement égale en grandeur à la somme de deux modules dont chacun est caractéristique pour l'un des atomes du type d'interaction considéré. Suivant la nature des forces d'interaction, ce module est dit, pour chaque atome, soit le rayon d'action minimum $r_{a_{min.}}$, soit le rayon de simple, double ou triple liaison ionique, soit le rayon de simple, double ou triple liaison covalente. En pratique pour déterminer la grandeur du rayon d'action minimum et des rayons de liaison covalents, pour un élément donné, on choisit de préférence le cas où l'interaction s'exerce entre deux atomes de cet élément et l'on prend comme valeurs la moitié des valeurs trouvées pour la distance d'action minimum et pour les distances de liaison covalentes.

Le caractère d'additivité des distances d'action minimum a été mis en évidence par Magat (22) et le tableau suivant,

établi récemment par Stuart (23), donne, pour un certain nombre d'éléments, les rayons d'action minimum $r_{a_{\min.}}$ admis actuellement :

Elément	$r_{a_{\min.}}$	Elément	$r_{a_{\min.}}$
—	—	—	—
Azote . . .	1,6 $\text{\AA}$	Soufre . . .	1,80 $\text{\AA}$
Oxygène . .	1,50 $\text{\AA}$	Chlore . . .	1,85 $\text{\AA}$
Fluor . . .	1,55 $\text{\AA}$		

La notion de rayon de liaison covalent a été principalement développée par Pauling et Huggins (24) qui ont publié en 1932 un tableau des rayons de liaison des éléments chimiques les plus importants. Depuis lors, malgré la précision croissante des mesures, les différences entre les distances interatomiques calculées à partir de ces rayons et les distances effectivement observées se sont presque toujours trouvées être de l'ordre des erreurs d'expérience, qui sont souvent inférieures à 1 0/0. Il est donc permis de considérer que la distance interatomique que l'on peut calculer si l'on connaît la nature exacte de la liaison covalente existant entre deux atomes ne doit jamais être très différente de la distance interatomique réelle.

Le rayon de simple liaison covalente, pour un élément quelconque, est généralement inférieur de 0,8 à 0,9 $\text{\AA}$ environ au rayon d'action minimum. La différence entre les rayons de simple et de double liaison covalente d'une part, et entre les rayons de double et de triple liaison covalente d'autre part, est au contraire beaucoup plus faible, l'excès d'un rayon sur l'autre n'étant en effet dans chaque cas que de l'ordre de 0,07 à 0,09 $\text{\AA}$.

La distance réelle d'équilibre entre deux atomes non liés pouvant être inférieure dans un édifice complexe à la distance d'action minimum, il est intéressant de savoir quelle est approximativement la distance au-dessous de laquelle les forces de répulsion deviendront beaucoup trop grandes pour que les deux atomes puissent se trouver en équilibre

d'une manière courante. Dans le cas où les deux atomes appartiennent à des molécules différentes, les mesures de viscosité effectuées dans les gaz indiquent que la distance limite d'approche est inférieure de 0,6 à 0,8 Å environ à la distance d'action minimum. Cette distance limite ne semble pas d'ailleurs être beaucoup plus petite dans le cas où les deux atomes appartiennent à la même molécule : en examinant soigneusement les données que nous possédons actuellement sur les distances interatomiques dans les molécules, je suis en effet arrivé à la conclusion qu'elle ne doit jamais être inférieure dans ce dernier cas de plus de 0,8 à 1,0 Å à la distance d'action minimum. Autrement dit, la valeur minimum de la distance d'approche entre deux atomes non liés doit toujours rester supérieure d'environ 0,6 à 0,8 Å à la valeur qui correspond pour ces deux atomes à la distance normale de simple liaison covalente ⁽¹⁾.

En possession de ces différentes données, nous allons voir maintenant comment il est possible de les utiliser pour arriver à déterminer la structure stéréochimique d'un édifice constitué par un assemblage plus ou moins complexe d'atomes.

II. — Détermination de la structure stéréochimique d'un édifice complexe.

1° *Principe de la méthode.* — Considérons un édifice dont nous voulons déterminer la structure stéréochimique. Cet édifice est par définition un assemblage d'atomes présentant certaines liaisons chimiques et sa structure doit satisfaire à la condition que l'arrangement réalisé soit, de tous les arrangements compatibles avec les liaisons chimiques existantes, celui correspondant à l'énergie interne la

⁽¹⁾ Les considérations, basées sur les données expérimentales, qui justifient ce point de vue, seront exposées dans un autre mémoire.

plus faible. Le problème qui se pose est donc d'arriver à déterminer d'une manière pratique quel est l'arrangement répondant à cette condition.

J'ai pu parvenir à ce résultat en appliquant une méthode dont le principe est basé sur les considérations suivantes :

Nous avons dit plus haut que la force d'attraction qui s'exerce dans un système entre deux atomes non liés, diminue très rapidement quand la distance interatomique augmente. D'après les quelques données que nous possédons actuellement, il semble bien en effet que la loi d'interaction entre deux atomes neutres soit proportionnelle, comme l'indique la théorie de London (25), à la fonction $1/r^6$ de la distance interatomique r , et que la décroissance soit à peine moins rapide quand les groupements atomiques sont porteurs de moments électriques. Il en résulte que l'état d'équilibre de deux atomes qui sont en contact à l'intérieur d'un système ne dépend pratiquement que de l'action exercée sur ceux-ci par les quelques autres atomes du système qui se trouvent dans leur voisinage immédiat. On peut en déduire que la somme des énergies potentielles qui correspondent dans le système aux interactions entre atomes situés à grande distance doit toujours être négligeable par rapport à la somme des énergies potentielles qui sont dues aux interactions entre atomes situés à courte distance, c'est-à-dire à des distances au plus égales à quelques diamètres atomiques ⁽¹⁾. Comme conséquence directe de ceci, nous pouvons alors raisonnablement admettre que la variation d'énergie interne qui correspond, pour un système donné, au passage d'un arrangement à un autre doit être sensiblement égale en première approximation à la variation d'énergie qui est due uniquement à la différence existant entre les énergies d'interaction des atomes qui sont en contact dans chacun des deux arrangements considérés.

(1) Nous conviendrons, par définition, de désigner sous le nom de « diamètre d'un atome » le double de son rayon d'action minimum $r_{a_{\min}}$.

Dans ces conditions, la méthode que nous suivrons pour déterminer la structure d'un édifice consistera dans son principe à rechercher quel est l'arrangement pour lequel le plus grand nombre possible d'atomes du système pourront se trouver en contact et à des distances aussi voisines que possible, dans leur ensemble, des distances normales d'équilibre, distances pour lesquelles nous savons que les énergies d'interaction sont minima.

En ce qui concerne l'application de la méthode, la marche à suivre sera très différente suivant que l'on aura à déterminer la structure d'un ion ou d'une molécule complexe, ou bien l'arrangement des molécules dans un cristal. Je vais examiner successivement ces deux cas.

2° *Application de la méthode à l'étude de la structure d'un ion ou d'une molécule.* — Dans un ion ou dans une molécule, tous les atomes sont reliés les uns aux autres au moyen de liaisons covalentes. Chaque atome A se trouve ainsi obligatoirement au centre d'un groupement formé par tous les autres atomes B de l'édifice qui lui sont liés directement. Un tel groupement constituera ce que nous conviendrons d'appeler un « motif d'assemblage ». Tout motif, s'il pouvait être isolé du reste de l'édifice, aurait une certaine structure que nous considérerons comme sa structure normale. Après ce que nous avons dit plus haut sur les phénomènes d'interaction entre atomes liés et entre atomes non liés, il est facile de concevoir que cette structure puisse être actuellement déterminée *a priori* dans la plupart des cas, avec une approximation suffisante, en utilisant les notions modernes de rayons de liaison et de rayons d'action et en tenant compte de la théorie des valences dirigées de Slater et Pauling. Le problème se ramène alors à savoir quelle déformation peut subir le motif à l'intérieur de l'édifice — ion ou molécule — dont il fait partie. Mais nous avons vu également que cette déformation ne peut porter pratiquement que sur l'orientation des atomes extérieurs B autour de l'atome central A et

dessein, ceux qui ont été proposés par Magat (22) conviennent parfaitement.

Etant donné que deux atomes non liés appartenant à deux motifs différents dans une molécule, ou à deux molécules différentes dans un cristal, ne peuvent pas se rapprocher à des distances très inférieures à leurs distances d'action minimum, nous conviendrons tout d'abord de représenter chaque atome par une sphère ayant un rayon égal au rayon d'action minimum de l'atome. Puis, comme il faut que deux atomes liés dans une molécule soient à leur distance normale de liaison, nous conviendrons de tronquer les deux sphères représentant ces atomes, en leur enlevant des calottes dans la direction de la liaison, comme l'indique la figure 22, de telle sorte que les centres des deux sphères puissent se rapprocher jusqu'à une distance égale à la distance normale de liaison des deux atomes.

Le volume occupé par chaque sphère ainsi tronquée cor-

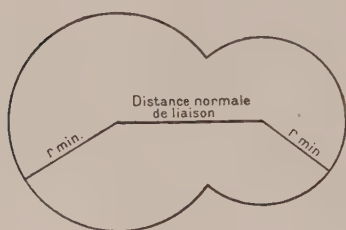


Fig. 22.

respond alors à ce que l'on peut considérer, avec assez de justesse, comme le volume réellement occupé par l'atome dans l'espace. Le problème de la détermination de la structure d'un édifice quelconque — ion, molé-

cule ou cristal — revient donc à chercher expérimentalement comment il est possible d'orienter différentes sphères ou différents groupes de sphères les uns par rapport aux autres de manière à réaliser un édifice qui soit finalement aussi compact que possible.

Nous allons maintenant reprendre, sur ces nouvelles bases, l'étude des chlorures de phosphonitrile, et je vais exposer les résultats auxquels je suis parvenu en appliquant la méthode exposée ci-dessus au cas des chlorures dimère et trimère.

III. — Etude de la structure stéréochimique des chlorures de phosphonitrile dimère et trimère.

STRUCTURE IDÉALE DES MOTIFS D'ASSEMBLAGE DES MOLÉCULES DE CHLORURES DE PHOSPHONITRILE

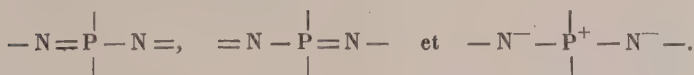
Quel que soit le polymère de la série que nous voulions étudier, le premier problème qui se pose à nous est évidemment la détermination de la structure idéale des motifs d'assemblage des molécules. Ces motifs sont au nombre de deux, à savoir les groupements :



et les données qui nous sont nécessaires pour connaître leur structure sont, d'une part la grandeur des distances de liaison phosphore-chlore et phosphore-azote, et d'autre part la grandeur des angles de valence du phosphore et de l'azote.

a) *Distances de liaison.* — La liaison existant entre le phosphore et le chlore dans les molécules de chlorures de phosphonitrile est une simple liaison covalente. La distance P — Cl qui correspond à une telle liaison a été déterminée directement par Pauling et Brockway dans la molécule PCl^3 . La valeur trouvée est de $2,00 \pm 0,02 \text{ \AA}$ (26).

La liaison existant entre le phosphore et l'azote peut « résonner », comme nous l'avons vu plus haut (p. 79), entre les trois configurations :



Cette liaison a donc pour 50 o/o le caractère soit d'une double liaison covalente, soit d'une double liaison semi-polaire. D'après les recherches récentes effectuées par Pauling,

Brockway et Beach (27) sur de tels types de liaisons, dans le cas des liaisons carbone-carbone, carbone-oxygène et oxygène-azote, nous pouvons admettre que la distance interatomique correspondant à cette liaison ne doit être supérieure que de 0,01 Å environ à celle qui correspondrait à la double liaison covalente phosphore-azote. Pour le rayon de double liaison covalente de l'azote, nous prendrons la valeur 0,63 Å qui a été indiquée par Pauling et Huggins (24). Quant au rayon du phosphore pour lequel nous ne possédons aucune donnée directe, nous allons le calculer par interpolation des valeurs trouvées pour les rayons de liaison du phosphore simplement lié et triplement lié. Le rayon de liaison du phosphore triplement lié est connu avec une très grande précision, grâce à l'étude des spectres de bande des molécules P^2 et PN , qui conduisent respectivement à attribuer à ce rayon les valeurs concordantes 0,928 et 0,934 Å (28). Pour le rayon du phosphore simplement lié, nous avons le choix entre deux séries de valeurs : les mesures effectuées sur le phosphore d'aluminium (29), le phosphore noir (30) et la molécule gazeuse P^4 (31) correspondent à une valeur moyenne de $1,10 \pm 0,02$ Å, tandis que les mesures effectuées sur les molécules PCl^3 (26) et P^4O^6 (32) donnent les valeurs 1,00 et 1,01 Å. Nous en déduisons que le rayon de double liaison covalente du phosphore doit être compris entre 0,97 et 1,01 Å, et celui de l'azote étant, comme nous l'avons dit, de 0,63 Å, ceci nous conduit à admettre que la distance interatomique phosphore-azote doit avoir, dans les chlorures de phosphonitrile, une valeur voisine de $1,63 \pm 0,03$ Å.

b) *Angles de valence du phosphore.* — Comme nous l'avons vu plus haut (p. 79), le phosphore pentavalent peut être, quand il est tétracoordonné, ou bien tétracovalent par simple combinaison d'un électron s avec trois électrons p , ou bien pentacovalent par combinaison supplémentaire avec le second électron s alors excité au niveau d . Les deux types de configurations possibles sont donc les suivants :



On sait que les angles normaux de valence qui correspondent au premier type sont les angles tétraédriques de $109^{\circ}28'$. Par contre les valeurs des angles correspondant au second type ne sont pas connues, les calculs n'ayant pas été effectués dans ce cas. Cependant, étant donné que toutes les mesures, qui ont été faites jusqu'ici sur des édifices analogues à celui que nous considérons, tels que ceux que représentent les ions PO_4^{4-} , $\text{P}^{2}\text{O}_7^{4-}$ (33) et PO_3H^{2-} (34), où un phosphore tétracoordonné peut également résonner entre une configuration tétracovalente et une configuration penta-covalente, montrent que cet élément se trouve toujours situé pratiquement au centre d'un tétraèdre, nous pouvons en induire que les angles normaux de valence doivent être vraisemblablement dans les deux cas les angles tétraédriques de $109^{\circ}28'$.

Pour cette valeur des angles de valence, on trouve que les distances azote-azote, azote-chlore et chlore-chlore, entre les atomes extérieurs du motif, sont égales respectivement à 2,67, 2,97 et 3,28 Å; ce qui conduit, pour les différences entre ces distances et les distances d'action minimum correspondantes, à des valeurs voisines de 0,53, 0,48 et 0,42 Å. Dans ces conditions, il est permis de penser que les forces de répulsion entre les atomes d'azote et de chlore doivent s'équilibrer sensiblement et que la déflexion des angles de valence ne doit certainement pas dépasser quelques degrés. Aussi considérerons-nous que les angles réels du motif sont pratiquement des angles de 110° .

c) *Angle de valence de l'azote.* — Pour déterminer l'angle de valence de l'azote dans le motif $\gg\text{P}-\text{N}=\text{P}\swarrow$, il est nécessaire de connaître tout d'abord le rayon d'action

minimum de l'atome de phosphore. Or ce rayon ne figure pas dans le tableau reproduit p. 90. Les données que nous possédons actuellement sur cet élément et ses composés ne permettent pas en effet d'en déterminer directement la valeur avec précision. Mais la comparaison des valeurs trouvées pour les rayons d'action des éléments qui occupent des cases voisines dans la classification de Mendéléef montre que l'on peut lui attribuer sans grande erreur la valeur 1,90 Å.

L'azote étant lié au phosphore par des orbitales électroniques p , l'angle normal de valence du motif $\gg P-N=P<$ doit être, d'après la théorie de Slater et Pauling, l'angle de 90° . Mais, comme cet angle correspondrait pour les atomes de phosphore à une distance interatomique de 2,30 Å, très inférieure par conséquent à la distance $d_{a_{\min.}} = 3,80$ Å, on peut s'attendre à une déflexion $\Delta\alpha$ très importante. Pour fixer l'ordre de grandeur de cette déflexion, nous allons comparer le motif $\gg P-N=P<$ à quelques autres édifices du même type. Le tableau suivant donne, pour un certain nombre de groupements, la déflexion $\Delta\alpha$ observée en fonction de la différence entre la distance d'action minimum $d_{a_{\min.}}$ des atomes extérieurs et la distance d_{90° qui correspondrait pour ces atomes à l'angle normal de valence de 90° .

	H^2S (23)	H^2O (23)	F^2O (23)	Cl^2O (26)	$\begin{smallmatrix} =P-O=P= \\ \text{dans } P^4O^6(32) \end{smallmatrix}$
$d_{a_{\min.}} - d_{90^\circ}$	0,28 Å	0,85 Å	1,1 Å	1,3 Å	1,37 Å
$\Delta\alpha$. . .	20°	150°	150°	$250^\circ \pm 40^\circ$	$380^\circ \pm 105^\circ$

La différence $d_{a_{\min.}} - d_{90^\circ}$ étant de 1,5 Å pour le motif $\gg P-N=P<$, les édifices les plus voisins sont évidemment les édifices Cl^2O et $=P-O-P=$. Si l'on tient compte du fait que la déflexion de l'angle de valence de l'oxygène dans ce dernier cas doit être probablement un peu plus grande

qu'elle ne le devrait normalement, par suite de la structure cyclique de la molécule P^4O^6 , on voit alors que l'on peut raisonnablement admettre pour la déflexion de l'angle de valence de l'azote dans le motif $\gg P-N=P<$ une valeur moyenne de 40° , ce qui correspond à un angle de valence réel voisin de 130° .

Nous allons donc, en résumé, pour essayer de construire les molécules de chlorures de phosphonitrile dimère et trimère, nous baser sur les valeurs suivantes :

Motif $\gg P-N=P<$	angle de valence de l'azote . . .	130°
	distance de liaison P — N . . .	$1,63 \text{ \AA}$
	rayon d'action du phosphore . . .	$1,90 \text{ \AA}$
	distance phosphore phosphore . . .	$2,95 \text{ \AA}$
Motif $\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ -N=P-N= \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	angles de valence du phosphore . . .	110°
	distance de liaison P — N . . .	$1,63 \text{ \AA}$
	distance de liaison P — Cl . . .	$2,00 \text{ \AA}$
	rayon d'action de l'azote . . .	$1,90 \text{ \AA}$
	rayon d'action du chlore . . .	$1,85 \text{ \AA}$
	distance azote-azote . . .	$2,67 \text{ \AA}$
	distance azote-chlore . . .	$2,97 \text{ \AA}$
	distance chlore-chlore . . .	$3,28 \text{ \AA}$

et le problème va maintenant consister à chercher comment il est possible d'arranger les uns par rapport aux autres un nombre déterminé de ces deux motifs, de manière à réaliser l'édifice cyclique ayant l'énergie interne minimum.

A. — ÉTUDE DE LA MOLÉCULE DE CHLORURE DE PHOSPHONITRILE DIMÈRE $(PNCI^2)^2$

L'existence d'un cycle phosphonitrilé dimère implique que les deux atomes de phosphore et les deux atomes d'azote qui constituent le cycle soient situés au sommet d'un quadrilatère ayant ses quatre côtés égaux et dont par raison de symétrie les angles opposés seront égaux deux à

deux (fig. 23). Dans un tel quadrilatère, la somme de deux angles adjacents qui représente la somme des angles de valence de l'atome de phosphore et de l'atome d'azote est au plus égale à 180° , quand le quadrilatère est plan. Or, avec les angles de 110° et de 130° que nous avons été amenés à attribuer comme angles de valence aux atomes de phosphore et d'azote, cette somme devrait être normalement voisine de 240° . Il en résulte que l'existence d'une structure cyclique pour la molécule dimère ne saurait être possible sans une grande déformation des motifs d'assemblage, et le calcul montre qu'il faudrait pour cela que les distances entre ato-

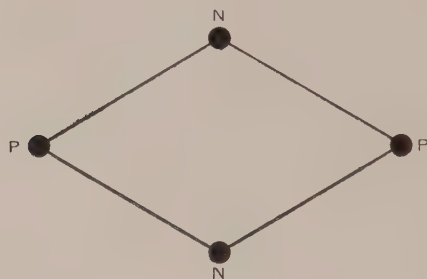


Fig. 23.

mes non liés azote-azote et phosphore-phosphore soient égales au plus à 2,00 et 2,60 Å environ, au lieu de 2,67 et 2,95 Å. Mais une telle contraction les rapprocherait beaucoup trop des distances de simple liaison covalente $N-N = 1,40$ Å et $P-P = 2,20$ Å pour que, malgré la formation d'une nouvelle liaison $P-N$, la cyclisation puisse correspondre à une diminution d'énergie interne importante. Il y a même au contraire beaucoup plus de chances pour qu'une telle cyclisation corresponde en réalité à une augmentation d'énergie.

Nous pouvons en conclure que la molécule acyclique dimère doit plutôt se polymériser que se cycliser, et en fait l'expérience n'a jamais permis jusqu'ici d'isoler le dimère $(PNCl_2)_2$.

B. — ÉTUDE DE LA MOLÉCULE DE CHLORURE
DE PHOSPHONITRILE TRIMÈRE (PNCl²)₃

Le cycle phosphonitrilé trimère, formé par l'alternance régulière de trois atomes de phosphore et de trois atomes d'azote, peut être représenté schématiquement par un hexagone dont les six côtés sont égaux à la distance de liaison $P-N=1,63 \text{ \AA}$, et dont les six angles sont égaux alternativement aux angles de valence réels du phosphore et de l'azote à l'intérieur de la molécule. La grandeur de ces

deux angles $\widehat{NPN}$ et $\widehat{PNP}$ peut varier dans une certaine mesure suivant la forme exacte de l'hexagone dans l'espace. Elle est cependant limitée géométriquement par la condition que leur somme soit au plus égale à 240° , l'hexagone ayant alors une structure plane. Comme la valeur de 240° est justement celle qui correspond à la somme des angles de valence de 110° et de 130° pour lesquels, d'après ce que nous avons vu, chacun des motifs d'assemblage doit posséder l'énergie interne minimum, il en résulte que la structure plane dans laquelle les angles de l'hexagone sont alternativement égaux à 110° et à 130° doit être la structure la plus stable possible pour le cycle trimère. Cette structure doit d'ailleurs être très stable d'une manière absolue, l'énergie d'excitation nécessaire pour l'ouverture du cycle étant pratiquement égale dans ces conditions à l'énergie de rupture d'une liaison $P-N$.

La distribution des atomes et les éléments de symétrie que possède la molécule sont alors ceux qu'indique la figure 24. Les six atomes de phosphore et d'azote du cycle sont situés dans un plan Π où ils se trouvent en position ternaire par rapport à un axe Λ_3 perpendiculaire en O au plan Π et les six atomes de chlore sont distribués symétriquement deux par deux de chaque côté de ce plan Π qui est ainsi pour la molécule un plan de symétrie. Dans ce plan, les directions OP et ON font entre elles un angle de 60° , et le point O, cen-

tre de la molécule, se trouve de ce fait à l'intersection des trois droites PN qui joignent chacun des atomes de phosphore à l'atome d'azote auquel il n'est pas lié. Ces trois droites PN sont alors des axes binaires L_2 , lesquels définissent par leur intersection avec l'axe Λ_3 trois plans m qui sont perpendiculaires au plan π et qui sont également pour la molécule des plans de symétrie. Ces plans m sont évidemment les plans des liaisons phosphore-chlore, de même que le plan π est le plan des liaisons phosphore-azote.

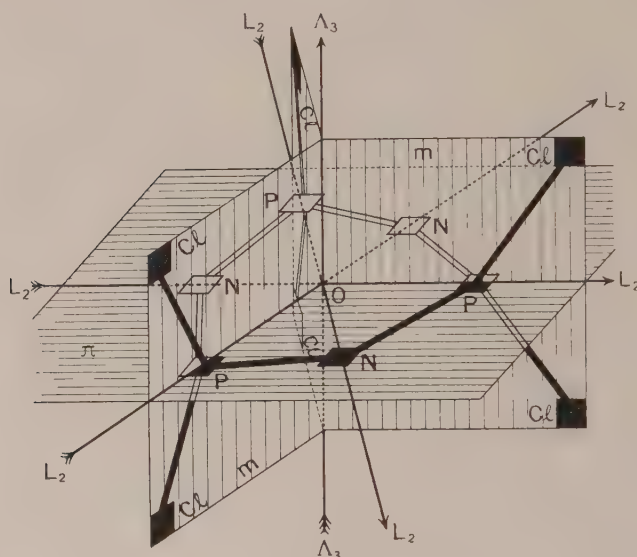


Fig. 24.

Les éléments de symétrie que présente la molécule de chlorure de phosphonitride trimère sont ainsi ceux qui correspondent, suivant la notation de Schoenflies (35), à la classe de symétrie D_{3h} .

La détermination des coordonnées des différents atomes, à partir des données numériques qui ont été prises comme

bases de cette discussion, ne présente aucune difficulté. Le calcul montre que la distance entre atomes de phosphore et d'azote non liés dans le cycle doit être voisine de $3,25 \text{ \AA}$. Ces atomes sont donc légèrement comprimés les uns contre les autres, leur distance d'action minimum étant en effet de $3,50 \text{ \AA}$. Les atomes de chlore qui sont situés d'un même côté du plan II, par contre, se trouvent à des distances supérieures à leur distance d'action minimum qui est de $3,70 \text{ \AA}$, car leur distance interatomique réelle doit être voisine de $4,95 \text{ \AA}$.

Les modèles que reproduit la figure 25 permettent de se rendre compte de la forme que doit avoir approximativement la molécule de chlorure de phosphonitrile trimère.

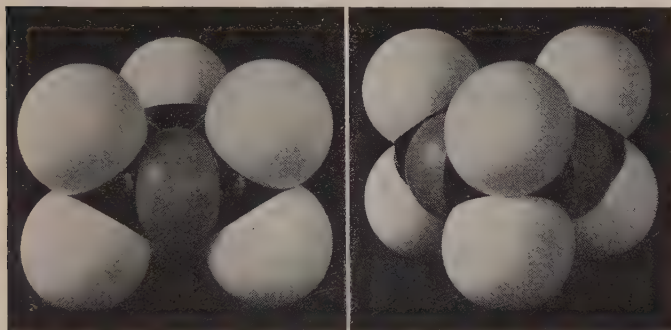


Fig. 25. — Modèles représentant la forme extérieure de la molécule de chlorure de phosphonitrile trimère $(\text{PNCI}^3)^3$.

Les dimensions réticulaires et le groupe de recouvrement du cristal de chlorure de phosphonitrile trimère ont été déterminés expérimentalement, il y a quelques années, par Jaeger et Beintema. Si la structure que je propose pour la molécule de ce chlorure est exacte, en cherchant quels sont les arrangements les plus compacts que l'on peut obtenir avec cette molécule, nous devons trouver qu'il en existe un au moins compatible avec les données expérimentales. L'étude de ces arrangements nous fournit donc un moyen de

contrôler *a posteriori* la structure stéréochimique attribuée à la molécule, tout en nous permettant de déterminer la structure du cristal. C'est par cette étude que nous allons terminer ce travail.

C. — ETUDE DE L'ARRANGEMENT DES MOLÉCULES
DANS LE CRISTAL DE CHLORURE DE PHOSPHONITRILE TRIMÈRE
(PNCl_2)³.

Il est facile de se rendre compte, d'après la forme des modèles représentant la molécule de chlorure de phosphonitrile trimère, qu'il existe deux combinaisons différentes permettant de disposer les molécules en files régulières d'une manière aussi compacte que possible.

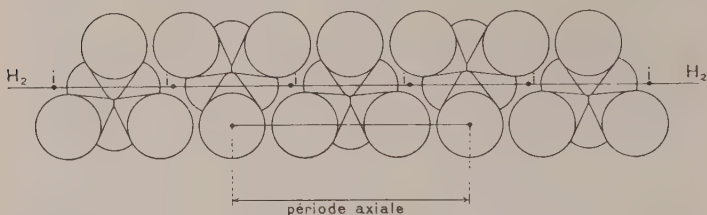


Fig. 26.

Les sphères représentant les atomes de chlore sont normalement en contact. Elles ont été écartées pour la clarté du dessin, afin de faire comprendre comment les molécules sont juxtaposées.

1° On voit tout d'abord que la molécule de chlorure de phosphonitrile trimère affecte sensiblement la forme d'un prisme triangulaire qui aurait pour axe de symétrie l'axe ternaire Λ_3 de la molécule. Nous obtiendrons donc un premier assemblage compact en disposant les molécules les unes à côté des autres, comme l'indique la figure 26, de manière à faire coïncider les faces des prismes qui sont en regard. La file de molécules ainsi constituée ou file 1 comporte les éléments de symétrie suivants :

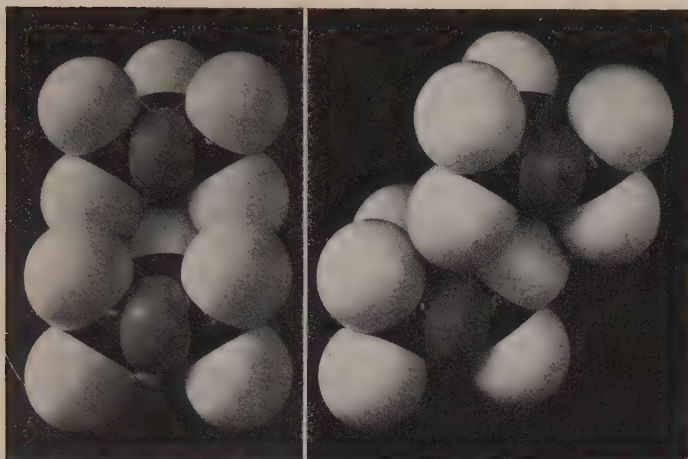


Fig. 27. — Empilement des molécules de chlorure de phosphonitrile trimère dans l'arrangement correspondant à la file n° 2.

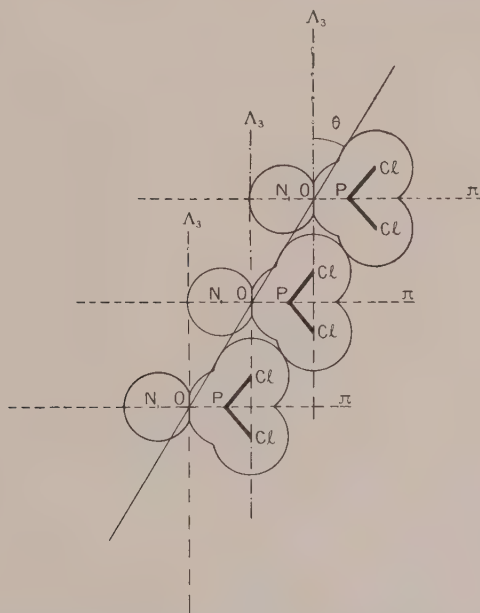


Fig. 28. — Coupe des molécules de la file 2 dans le plan de symétrie π commun à toutes les molécules de cette file.

- a) Un plan de symétrie qui est le plan Π des molécules ;
- b) Des centres de symétrie i qui sont les centres des faces en regard ;
- c) Un axe binaire hélicoïdal H_2 qui est la droite joignant les centres de symétrie.

Avec les valeurs numériques que nous avons admises, le calcul montre que la distance entre deux centres de symétrie consécutifs doit être voisine de $6,2 \text{ \AA}$, cette distance représentant la demi-période axiale ⁽¹⁾.

2° De chaque côté du plan Π , la molécule de chlorure de phosphonitrile trimère présente, entre les trois atomes de chlore, une cavité le long de l'axe Λ_3 . Nous pouvons donc obtenir un second assemblage compact en rangeant les molécules de manière à remplir au mieux ces cavités. L'examen des modèles montre qu'il faut pour cela que les molécules soient disposées parallèlement les unes au-dessus des autres comme elles le sont représentées figure 27. Le seul élément de symétrie commun à toutes les molécules de la file ainsi obtenue ou file 2 est alors l'un de leurs plans m . La figure 28 représente la coupe de la file par ce plan m qui renferme naturellement les axes ternaires de toutes les molécules. La distance de deux axes consécutifs, longueur de la projection de la droite OCl sur le plan Π , est voisine de $2,85 \text{ \AA}$. La droite qui joint les centres O des molé-

(1) La valeur de $6,2 \text{ \AA}$ pour la demi-période axiale se déduit de la manière suivante : en se reportant à la figure 26, on voit immédiatement que la période est égale à la somme de la distance qui sépare dans une molécule les atomes de chlore qui sont situés d'un même côté du plan Π , plus deux fois la distance qui sépare d'une molécule à l'autre deux atomes de chlore. Ces derniers étant par hypothèse supposés en contact à leur distance d'action minimum qui est de $3,70 \text{ \AA}$ et la distance chlore-chlore dans la molécule étant comme nous l'avons vu de $4,95 \text{ \AA}$, on trouve pour la période la valeur $4,95 + 3,70 + 3,70 = 12,35 \text{ \AA}$, ce qui donne bien pour la demi-période la valeur indiquée de $6,2 \text{ \AA}$.

Dans la suite, pour ne pas allonger inutilement le texte, je m'abstiendrai de développer les différents calculs que j'ai eus à effectuer, quand ceux-ci seront purement géométriques.

cules fait avec la direction des axes ternaires un angle θ et le calcul montre qu'étant donné les dimensions de la molécule on doit avoir pour $\operatorname{tg} \theta$, suivant que les molécules sont simplement superposées sans déformation des sphères d'action des atomes ou suivant qu'elles sont fortement comprimées les unes contre les autres de manière à réaliser une interpénétration aussi grande que possible des atomes en contact, des valeurs qui sont comprises entre 0,507 et 0,577 ; ce qui correspond à un angle θ de 27° à 30° . On en déduit que la distance entre les centres de deux molécules consécutives doit être comprise entre 5,77 et 6,32 Å.

Si maintenant nous considérons le développement des deux files 1 et 2 à partir d'une même molécule, nous voyons que ces deux files, qui sont les plus compactes que l'on puisse imaginer, peuvent se développer suivant deux directions rectangulaires, la file 2 ayant pour direction une droite située dans un des trois plans m de la molécule, et la file 1 ayant pour direction une perpendiculaire à ce plan. Nous en déduisons que ces deux files doivent vraisemblablement correspondre dans le cristal à des rangées orthogonales du réseau, et l'arrangement des molécules, dans le plan réticulaire défini par leur intersection, est alors complètement déterminé puisque nous connaissons l'empilement des molécules dans chacune des deux rangées. Il ne nous reste plus, pour achever de fixer la structure du cristal, qu'à chercher quels sont les groupes de recouvrement qui sont compatibles avec un tel arrangement des molécules dans un plan réticulaire.

Dans la suite, pour simplifier, nous désignerons ce plan réticulaire comme étant le plan $z=0$ du cristal, en prenant pour origine O l'intersection de deux rangées 1 et 2 de ce plan, et en choisissant comme directions pour les axes de coordonnées ox et oy les directions de ces deux rangées.

La figure 29 représente schématiquement la projection dans le plan réticulaire $z=0$ des cycles phosphore-azote des

molécules appartenant à ce plan. Cette figure permet de se faire une idée de l'arrangement de ces molécules et de se rendre compte facilement des éléments de symétrie que comporte un tel assemblage. Ces éléments sont les suivants :

1° un système de plans de symétrie P parallèles au plan $x=0$ et de période $a/2$;

2° deux systèmes d'axes binaires hélicoïdaux H_2 et H'_2 , de période b , qui correspondent respectivement dans le plan $x=0$ aux deux droites $y=0$ et $y=b/2$;

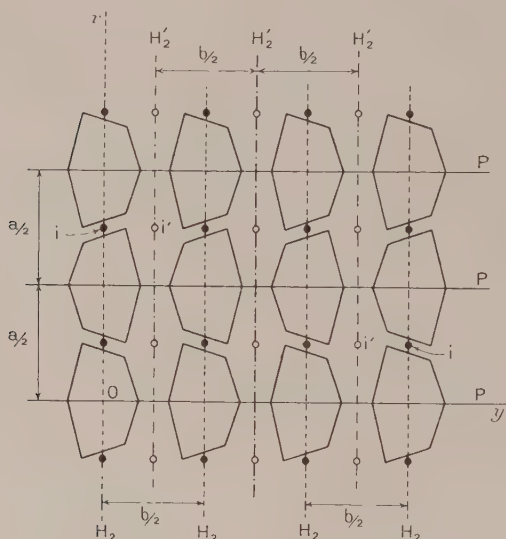


Fig. 29.

3° deux systèmes de centres de symétrie i et i' , de période $a/2$ et b , qui sont définis par la position des deux points non équivalents $x=1/4$, $y=0$ et $x=1/4$, $y=b/2$.

Les périodes a et b sont les périodes du réseau orthogonal dans le plan $x=0$, c'est-à-dire les périodes des rangées 1 et 2 du cristal. Ces périodes peuvent être un peu différentes de

celles que nous avons calculées plus haut pour les files correspondantes. Il peut se faire en effet que l'arrangement des molécules soit un peu moins compact dans les rangées du plan réticulaire que dans les files elles-mêmes, par suite du voisinage, dans le plan, de molécules appartenant à des rangées différentes. Les valeurs $a = 12,46 \text{ \AA}$ et $b = 5,77 \text{ à } 6,32 \text{ \AA}$ doivent donc être considérées comme des valeurs minima, les valeurs maxima étant celles pour lesquelles les molécules se trouvent simplement en contact sans qu'il y ait déformation d'aucun atome. Ces valeurs maxima sont d'ailleurs très faciles à calculer. On trouve comme résultats $a = 14,85 \text{ \AA}$ et $b = 6,7 \text{ \AA}$ avec un angle θ voisin de $20^\circ 5'$.

Voyons maintenant ce que nous pouvons en déduire quant à la structure du cristal. Il résulte tout d'abord de l'existence dans le plan réticulaire $z=0$ d'un réseau orthogonal de périodes a et b que le cristal doit être monoclinique ou orthorhombique. Pour satisfaire à l'existence simultanée de plans de symétrie et de centres de symétrie, il faut de plus que le groupe de recouvrement appartienne à l'une ou à l'autre des classes holoèdres de ces deux systèmes. Nous n'avons plus alors qu'à envisager un nombre restreint de combinaisons et, parmi celles-ci, les seules qui nous intéressent sont celles qui répondent à la condition de posséder deux systèmes d'axes binaires hélicoïdaux perpendiculaires à un système de plans de symétrie. Il n'y a aucune difficulté à déterminer quelles sont ces combinaisons. En se reportant par exemple aux figures de Wickoff (36) qui donnent tous les éléments de symétrie pour chacun des groupes de recouvrement, on voit immédiatement que les seules combinaisons possibles pour le cristal de chlorure de phosphonitrile trimère sont les suivantes :

	Groupes			
Classe holoèdre du système monoclinique	C_{2h}^2			
Classe holoèdre du système orthorhombique	V_h^{11}	V_h^{31}	V_h^{16}	V_h^{21}

Examinons quels sont les arrangements de molécules qui correspondent à chacun de ces groupes de recouvrement.

Pour le groupe C_{2h}^2 , les molécules sont disposées dans une série de plans, parallèles au plan $z=0$, et qui se déduisent les uns des autres par une simple translation de période c le long de l'axe oz . Cet axe, situé dans le plan $x=0$, fait avec le plan réticulaire $z=0$ un angle ω et l'examen des modèles montre immédiatement que l'assemblage sera le plus compact quand les molécules se trouveront exactement dans le prolongement l'une de l'autre sur l'axe oz ; c'est-à-dire quand l'angle ω sera égal à l'angle $\pi/2 - \theta$ du dièdre formé par les plans II des molécules avec le plan $z=0$ (fig 30.-I).

Dans les groupes V_h^{13} , V_h^{11} et V_h^{16} , les molécules sont également disposées dans des plans parallèles au plan $z=0$; mais ces plans se déduisent les uns des autres, non plus par translation, mais par réflexion successive à travers des plans $z=c/4$, $3c/4$, $5c/4$, etc., plans qui peuvent être, en utilisant

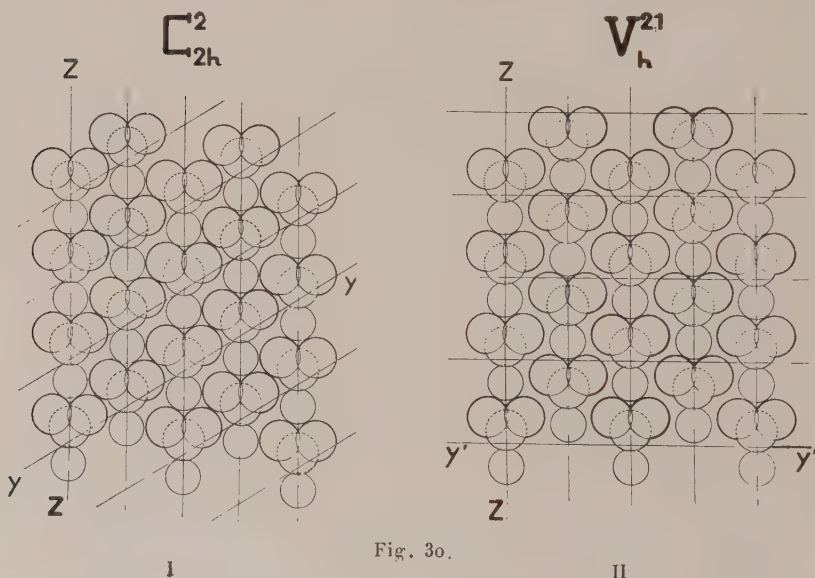


Fig. 30.

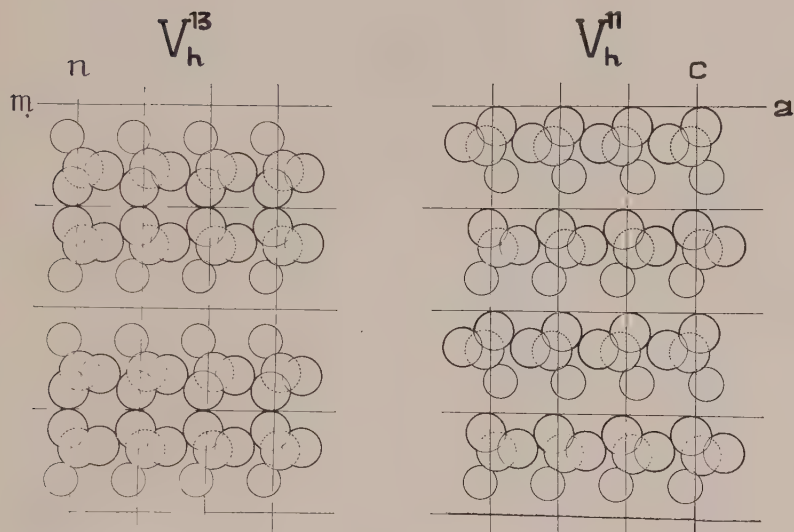


Fig. 30.

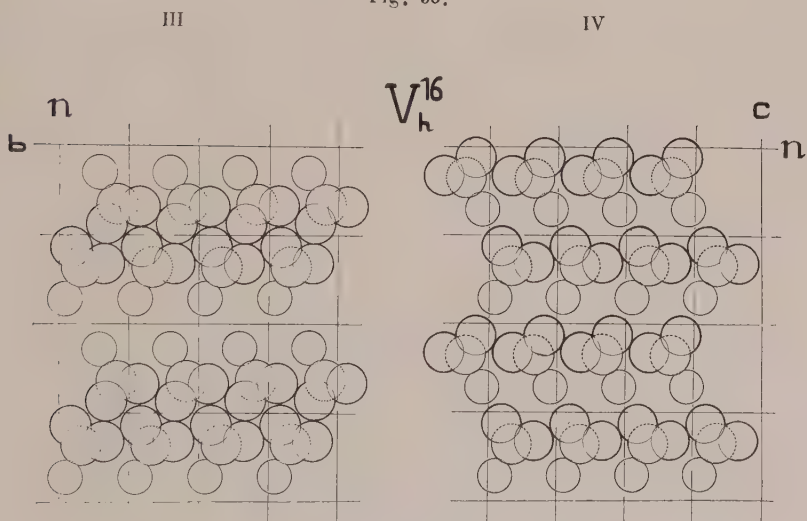


Fig. 30.

V

VI

les notations d'Hermann-Mauguin (37), ou bien des plans de symétrie vrais m , ou bien des plans de symétrie translatatoires a , b ou n avec des composantes de glissement $a/2$, $b/2$ et $(a+b)/2$. Comme par hypothèse le plan $x=0$ doit être un plan m et que le plan $y=0$ ne peut être qu'un plan c ou un plan n , quatre combinaisons sont alors possibles, à savoir les combinaisons nmn , mca , mnb et mcn , dont les deux premières doivent être rapportées respectivement aux groupes V_h^{13} et V_h^{11} et les deux dernières au groupe V_h^{16} . Les figures 30-III, IV, V et VI montrent quelle est, dans chaque cas, la distribution des atomes dans le plan $x=0$. Il ressort de l'examen de ces figures que les deux combinaisons du groupe V_h^{16} correspondent certainement à des arrangements beaucoup plus compacts que les combinaisons des groupes V_h^{13} et V_h^{11} , et il résulte de ce fait que les deux combinaisons du groupe V_h^{16} sont les seules, parmi les quatre combinaisons possibles, qui doivent retenir notre attention.

Le groupe V_h^{21} peut être considéré comme un cas particulier du groupe C_{2h}^2 , où l'arrangement des molécules est tel qu'il satisfait à la fois aux deux relations $\omega = \pi/2 - \theta$ et $c = 2b \sin \theta$. La direction $o'y$, perpendiculaire au plan $y=0$, se trouve être en effet dans ces conditions une rangée du cristal et le réseau monoclinique se transforme en un réseau orthorhombique à base centrée (fig. 30-II). Le nouveau plan réticulaire $z'=0$ est alors un plan de symétrie translatatoire a avec la composante de glissement $a/2$; le plan $y=0$ devient un plan de symétrie vrai m ; et la nouvelle combinaison obtenue $cmma$ correspond bien au groupe V_h^{21} . Les valeurs numériques de b , c et θ , — $b = 5,77$ à $6,68$ Å, $c = 6,65$ à $7,75$ Å et $\sin \theta = 0,545$ à $0,342$ —, sont évidemment d'un ordre de grandeur tel qu'il ne leur est pas impossible de satisfaire à la relation $c = 2b \sin \theta$; cependant il y a certainement beaucoup plus de chances pour que cette relation ne soit pas satisfaite qu'il n'y

en a pour qu'elle le soit, et l'on peut donc considérer le cas du groupe V_h^{21} comme peu probable, bien que l'on ne puisse pas l'écartier absolument.

Il ne nous reste donc plus maintenant, arrivé au point où nous en sommes, qu'à fixer notre choix entre trois arrangements possibles, dont un correspond au groupe C_{2h} et les deux autres au groupe V_h^{16} . Mais ce choix, seule l'étude aux rayons X peut le justifier, dans l'impossibilité où nous sommes de décider *a priori* quel est de ces trois arrangements celui qui doit avoir l'énergie libre minimum.

Or il résulte des recherches de Jaeger et Beintema (19) que le seul groupe de recouvrement compatible avec les extinctions observées pour les faisceaux diffractés est le groupe V_h^{16} , et, si nous comparons les valeurs des périodes déterminées expérimentalement avec les valeurs calculées, nous voyons que l'accord est aussi satisfaisant que possible pour la combinaison $pmnb$.

	Valeurs déterminées expérimentalement par		Valeurs calculées pour le groupe V_h^{16} — combinaisons	
	Jaeger et Beintema	Renaud (30)	$pmnb$	$pmcn$
α	14,00	14,30	12,36 à 14,85	12,36 à 14,85
β	6,16	6,25	5,77 à 8,68	12 à 15
γ	12,94	13,03	12 à 15	5,77 à 6,68

Nous sommes donc fondés à admettre que l'arrangement des molécules dans le cristal est celui qui correspond à cette combinaison $pmnb$ du groupe V_h^{16} .

Les centres de gravité des quatre molécules que renferme la maille élémentaire ont alors pour coordonnées, en conservant la même origine que précédemment dans le plan $z = 0$ (fig. 29):

$$0, u, v \quad a/2, \bar{u}, \bar{v} \quad 0, (b/2 + u), (c/2 - v) \quad a/2, (\bar{b}/2 + \bar{u}), (\bar{c}/2 - \bar{v})$$

et si nous admettons pour θ la valeur moyenne $\theta = 27^\circ$, nous trouvons que l'on doit avoir : $u = 0,32 \text{ \AA}$ et $v = 0,62 \text{ \AA}$.

Nous pouvons certainement considérer que la concordance des résultats que j'ai été amené théoriquement à prévoir avec ceux fournis par l'analyse aux rayons X constitue en elle-même une des meilleures preuves de l'exactitude de la structure que j'ai attribuée à la molécule de chlorure de phosphonitrile trimère. Mais cette concordance montre d'une manière plus générale la légitimité de toutes les considérations sur lesquelles je me suis appuyé, et elle justifie ainsi l'emploi de la méthode que j'ai suivie.

BIBLIOGRAPHIE

1. LIÉBIG, *Liebigs Ann.*, **11** (1834), 139.
2. GEHRRARDT, *Ann. Chim. Phys.* [3], **18** (1846), 188.
3. LAURENT, *C. R.*, **31** (1850), 356.
4. GLADSTONE et HOLMÈS, *J. Chem. Soc.* [2], **2** (1864), 325.
5. STOKES, *Amer. Chem. J.*, **17** (1895), 275 ; **19** (1897), 782.
6. K. MEYER, W. LOTMAR et W. PANKOW, *Helv. Chem. Acta*, **19** (1936), 930.
7. STOKES, *Amer. Chem. J.*, **18** (1896), 629 ; **18** (1896), 780.
8. SCHENCK et RÖMER, *Ber.*, **57**, 11 (1924), 1343.
9. MEUWSEN, *Ber.*, **65** (1932), 1724.
10. STOKES, *Amer. Chem. J.*, **17** (1895), 286 ; **20** (1898), 759.
11. BESSON et ROSSET, *C. R.*, **446** (1908), 1149.
12. SCHÄPERKÖTTER, *Thèse*, Münster, 1925.
13. H. MOUREU et P. ROCQUET, *Bull. Soc. Chim.* [5], **3** (1936), 1805.
14. *Ibid.*, 1809.
15. H. MOUREU et P. ROCQUET, *Bull. Soc. Chim.* [5], **3** (1936), 821.
16. A. MOUREU et A. MARIE DE FICQUELMONT, *C. R.*, **498** (1934), 1417.
17. GRIMME, *Thèse Münster*, 1926.
18. WICHELHAUS, *Ber.*, **3** (1870), 163.
19. JAEGER et BEINTEMA, *Kononk. Akad. Weten. Amsterdam*, **35** (1932), 756.
20. HEITLER et LONDON, *Z. f. Phys.*, **44** (1927), 455.
21. SLATER, *Phys. Rev.*, **38** (1931), 1109 ; PAULING, *Phys. Rev.*, **40** (1932), 891 ; *J. Amer. Chem. Soc.*, **53** (1931), 1367.
22. MAGAT, *Zeit. Phys. Chem.*, B, **16** (1932), 1.
23. STUART, *Zeit. Phys. Chem.*, B, **36** (1937), 155.
24. PAULING et HUGGINS, *Z. Kristal.*, **87**, (1934), 205.
25. LONDON, *Z. Phys. Chem. B.*, **11** (1931), 222.
26. PAULING et BROCKWAY, *J. Amer. Chem. Soc.*, **57** (1935), 2685.
27. PAULING, BROCKWAY et BEACH, *J. Amer. Chem. Soc.*, **57** (1935), 2705.
28. J. CURRY, L. HERZBERG et G. HERZBERG, *Z. Phys.*, **86** (1933), 348.
29. PASSERINI, *Gazz. Chim. Ital.*, **58** (1928), 655.
30. HULTGREN, GINGRICH et WARREN, *J. Chem. Phys.*, **3** (1935), 351.
31. MAXWELL et HENDRICKS, *J. Chem. Phys.*, **3** (1935), 699.
32. MAXWELL, HENDRICKS et DEMING, *J. Chem. Phys.*, **5** (1937), 626.
33. LEVI et PEYRONEL, *Z. Kristal.*, **92** (1935), 190.
34. ZACHARIASEN et MOONEY, *J. Chem. Phys.*, **2** (1934), 34.
35. SCHENFLIES, *Theorie der Kristallstruktur*, Berlin (1923).
36. WICKOFF, *Analytical Expression of the Results of the Theorie of Space Groups*. Washington (1930), 182-183 et 189-196.
37. HERMANN et MAUGUIN, *Zeit. Kristal.*, **76** (1931), 542.
38. RENAUD, *Ann. de Chim.* [11], **4** (1935), 458.

TABLE DES MATIÈRES

	Pages
INTRODUCTION	I
PREMIÈRE PARTIE	
CHAPITRE PREMIER. — <i>Etude des acides métaphosphimiques</i> .	7
I. — Généralités.	7
II. — Etude des métaphosphimates alcalins	10
III. — Etude physico-chimique de la neutralisation des solutions aqueuses diluées des acides méta- phosphimiques.	17
CHAPITRE II. — <i>Etude des dérivés aminés du chlorure de phosphonitrile trimère</i>	23
I. — Etude de la tétrachlorodiamine $P^3N^3Cl^4(NH^2)^2$. Décomposition thermique. Formation du pen- tanitrure de phosphore	23 31
II. — Etude de la monoamine $P^3N^3Cl^5NH^2$	37
III. — Etude des dérivés plus aminés que la tétrachlo- rodiamine	42
CHAPITRE III. — <i>Etude de l'acide diimidotriphosphorique $P^2N^2O^3H^7$</i>	45
CHAPITRE IV. — <i>Etude des dérivés aminés du chlorure de phosphonitrile tétramère</i>	50
I. — Etude de l'action de l'ammoniac gazeux sur le chlorure de phosphonitrile tétramère en solu- tion dans l'éther.	50
II. — Etude de l'hexachlorodiamine $P^4N^4Cl^6(NH^2)^2$.	53
III. — Etude de la tétrachlorotétramine $P^4N^4Cl^4(NH^2)^4$.	57

	Pages
IV. — Existence de l'heptachloromonoamine $P^4N^4Cl^7NH^2$ et de la pentachlorotriamine $P^4N^4Cl^5(NH^2)^3$.	63
V. — Existence de dérivés plus aminés que la tétra- chlorotétramine	74

DEUXIÈME PARTIE

CHAPITRE PREMIER. — <i>Considérations générales sur la constitution des chlorures de phosphonitrile.</i>	76
--	----

I. — Arrangement des atomes à l'intérieur des molécules de chlorures de phosphonitrile. — Preuves de l'existence de chaînes phosphore-azote.	76
II. — Etat électronique des molécules de chlorures de phosphonitrile. — Existence de cycles pour les polymères inférieurs de la série. .	78

CHAPITRE II. — <i>Détermination de la structure stéréochimique des chlorures de phosphonitrile. — Principe de la méthode et application au cas des chlorures de phosphonitrile dimère et trimère</i>	82
--	----

I. — Rappel de quelques données fondamentales sur les phénomènes d'interaction entre atomes liés et entre atomes non liés.	83
II. — Méthode de détermination de la structure stéréochimique d'un édifice complexe . . .	91
III. — Etude de la structure stéréochimique des chlorures de phosphonitrile dimère et trimère .	96

INDEX BIBLIOGRAPHIQUE	117
---------------------------------	-----

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

**Règles de sélection et de polarisation
dans l'effet Raman.**

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 19 Décembre 1938.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,
CH. MAURAIN.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,
G. ROUSSY.

IMPRIMÉ PAR BARNÉOUD FRÈRES ET C^{ie} A LAVAL (FRANCE)

